ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

2° Semestre.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1905

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI
Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 2 luglio 1905.

Fisica. — *Sulla natura della pressione osmotica.* Nota del Corrispondente A. Battelli e di A. Stefanini (1).

1. Da qualche tempo abbiamo in corso delle ricerche, dirette a riconoscere se è possibile stabilire alcuni fatti sperimentali che possano servire a decidere della natura della pressione osmotica; la quale non è assegnata con sicurezza, nonostante i molti studi di cui è stata finora oggetto.

La spiegazione più generalmente ammessa dei fatti che si osservano allorchè una membrana semipermeabile separa una soluzione dal solvente puro, è quella di van't Hoff, di attribuire cioè la pressione osmotica che in quei casi si presenta, agli urti delle molecole del soluto contro la membrana. Com'è noto, il concetto che guidò il van't Hoff è quello di ritenere che le sostanze disciolte si trovino in seno alla soluzione in uno stato analogo allo stato gasoso; e da tal concetto, completato con l'ipotesi di Arrhenius sulla dissociazione elettrolitica, è derivata la teoria più geniale delle soluzioni, che ha provocato studi oltremodo importanti e che ha trovato applicazioni estesissime.

Ma per quanto geniale essa sia, e nonostante le molte conferme che ha ricevuto da svariatissimi esperimenti, la teoria van't Hoff-Arrhenius è stata da molti contrariata; e noi abbiamo già avuto occasione di esporre estesamente (2) le principali prove che si possono addurre in suo favore, e le principali obiezioni che le si possono muovere. L'esame spassionato che noi allora facemmo, ci condusse a concludere che alcune di quelle obiezioni restavano ancora da risolvere, e che quindi alla teoria della dissociazione elettrolitica

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di fisica dell'Università di Pisa.

(2) A. Battelli e A. Stefanini, *La teoria della dissociazione elettrolitica*. Lucca, Baroni, 1899.

mancava quell'armonia e quell'evidenza, che sarebbero necessarie per farla ritenere dimostrata.

Molti dei dubbi che allora ci si presentavano, furono poco dopo nuovamente sollevati da Fitzgerald (1), da Kahlenberg (2), da Quincke (3) e da altri, ed anche recentemente il Traube (4) torna ad impugnare la spiegazione che della pressione osmotica fu data da van't Hoff; e d'altra parte Barkeley e Hartley (5) hanno pubblicato dei resultati, che per la pressione osmotica discorderebbero notevolmente — se fossero definitivi — da quelli che la teoria farebbe prevedere.

Le nostre esperienze, che tendono, fra l'altro, a ricercare l'esatta relazione fra pressione osmotica e temperatura, per la lentezza con cui necessariamente debbono procedere, e per le difficoltà materiali che presentano, non sono ancora del tutto ultimate; ma crediamo opportuno esporre intanto alcuni resultati già ottenuti, e le considerazioni che ci vengono suggerite dalla lettura della recente Memoria del Traube.

2. Dall'esame di numerosi dati sperimentali il Traube giunge a formulare le conclusioni seguenti:

Quanto maggiore è la velocità osmotica di una sostanza solubile nell'acqua, tanto più tale sostanza ne abbassa la costante capillare.

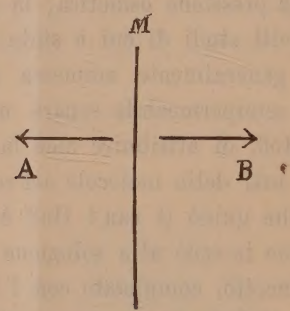


Fig. 1ª.

Le sostanze invece che non possono attraversare le membrane (rispetto alle quali cioè le membrane sono semipermeabili) accrescono la costante capillare dell'acqua.

E dalla connessione che così stabilisce fra la capillarità e l'osmosi, egli è indotto a immaginare i processi osmotici nel modo illustrato dallo schema della fig. 1ª.

(1) *Nature*, 62, pag. 524, 1900.

(2) Journ. Phys. Chem., 5, pag. 339, 1901 e Beibl. zu den. Ann. der Phys., 26, pag. 670, 1902.

(3) Drude's. Ann. 7, pag. 631, 1902.

(4) Phil. Mag. (6), 8, pag. 704, 1904.

(5) Proc. R. Soc., 73, pag. 436, 1904.

Sia M una membrana, e A e B due liquidi che essa separa. Le superficî di ambedue i liquidi sono attratte verso l'interno con una forza che è determinata dalla loro tensione superficiale. Se la tensione superficiale di A è maggiore di quella di B, allora B attraverserà la membrana, o avrà la tendenza ad attraversarla. *La differenza fra le tensioni superficiali è quella che determina la direzione e la velocità dell'osmosi*, ed è a tal differenza che, secondo Traube, si deve la pressione osmotica. Egli ritiene perciò di aver messo finalmente in luce l'origine della pressione osmotica, la cui natura si rivelerebbe quale, non ostante le molte critiche sfavorevoli, era stata da lui propugnata da parecchi anni. La migrazione dell'acqua nelle soluzioni di zucchero e la pressione che ne risulta sono dovute, secondo Traube, alla differenza fra le tensioni superficiali del solvente e della soluzione, e a niente altro; e non può più sostenersi l'ipotesi, che ascrive la pressione osmotica solamente alle molecole del soluto.

3. Queste conclusioni il Traube le conforta con dati numerici relativi alle conseguenze che se ne traggono per la solubilità relativa di due liquidi, di un solido in un liquido, del potere narcotico di varie sostanze, ecc., su cui non è il caso d'insistere; qui dobbiamo fermarci soltanto a considerare il suo concetto fondamentale, che è quello di far dipendere la pressione osmotica dai fenomeni capillari.

Tale spiegazione era stata suggerita anche da Jäger [1] e da Moore [2], e nel nostro libro citato (pag. 10) accennammo ai calcoli che quest'ultimo faceva per determinare il diametro che avrebbero dovuto avere i tubi capillari della membrana separante il solvente dalla soluzione, perchè in essi la tensione superficiale avesse il valore della pressione osmotica. Noi non insistemmo allora su tali spiegazioni; ma ora che la questione si presenta sotto un nuovo aspetto, dobbiamo riprendere in esame pure quei lavori, che conducono a conclusioni anche più determinate di quelle del Traube, il quale si limita a stabilire che la direzione e la velocità dell'osmosi dipendono dalla differenza fra le tensioni superficiali dei due liquidi, e non riconosce alcuna relazione numerica costante fra quelle differenze e il valore della pressione osmotica.

4. L'Jäger considerando un tubo ad anello, diviso inferiormente da una membrana semipermeabile, e in cui si trovi da una parte la soluzione, dall'altra il solvente, e calcolando i lavori occorrenti pel passaggio di una molecola del solvente dalla soluzione o dal solvente puro nel vapore soprastante, deduce la relazione

(1) $$\alpha' - \alpha = k p v ,$$

(1) Viener Ber., 100, 1891.

(2) Phil. Mag. (5), 38, pag. 279, 1894.

dove α e α' sono le tensioni superficiali del solvente e della soluzione rispettivamente v il volume del solvente che passa attraverso la membrana, p la pressione osmotica, e k una costante.

Secondo Jäger, cioè, la pressione osmotica è proporzionale alla differenza fra le tensioni superficiali della soluzione e del solvente puro.

A questa medesima conclusione giunge per altra via anche Jaumann [1]; e pure il Bouty [2] aveva espresso l'opinione che la pressione osmotica fosse il risultato di un'attrazione fra soluzione e solvente.

Il Monti [3] però, contro la spiegazione dell' Jäger obiettò che — a parte certe difficoltà teoriche che la farebbero apparire piuttosto possibile che necessaria — per le soluzioni acquose di salicina si ha $\alpha' < \alpha$, mentre tali soluzioni dànno una pressione osmotica positiva. Adunque la relazione (1) sarebbe contraddetta dall'esperienza.

E contro le conclusioni del Moore, secondo il quale il passaggio dei liquidi attraverso un setto qualunque dovrebbe sempre effettuarsi dalla parte ove la tensione superficiale è minore verso quella dov'è maggiore, il Monti portò il caso dell'alcool etilico e dell'acqua, separati da una membrana animale. Siccome è l'acqua che va verso l'alcool attraverso la membrana, il passaggio avviene qui in senso opposto a quello voluto dal Moore.

Questi fatti citati dal Monti stanno anche contro la spiegazione proposta dal Traube.

5. A noi è tuttavia sembrato che il concetto del Traube — che già da tempo antico per vie diverse si era presentato alla mente dei fisici — di attribuire i fenomeni osmotici a differenze di tensioni superficiali (nel senso più generale, comprendendovi, cioè, tanto la diosmosi quanto l'osmosi del v. Hoff), sia giusto; e abbiamo perciò voluto ricercare se fosse possibile, con opportune modificazioni, conciliarlo coi fatti citati e con tutti gli altri già bene stabiliti.

6. Per metterci nelle condizioni in cui le conclusioni di Traube e di Jäger siano rigorosamente applicabili, bisognava escludere il caso delle membrane ordinarie, e studiare ciò che avviene con quelle semipermeabili.

Infatti, se quando l'acqua è separata dall'alcool per mezzo di una membrana animale è l'acqua che va verso l'alcool, si potrebbe rispondere alla difficoltà affacciata dal Monti osservando che ciò avviene perchè la vescica di bove s'imbeve circa 8 volte più di acqua che di alcool; ma che se adoperasi come setto separatore il cautciù, che s'imbeve di alcool e non di

(1) Drude's Ann., 3, pag. 578, 1900.
(2) Journ. de Phys. (3), 4, pag. 165, 1895.
(3) N. Cim. (4), 5, pag. 186, 1897.

acqua, è l'alcool che va verso l'acqua (1), come vorrebbero le conclusioni di Moore e di Traube.

Abbiamo voluto perciò studiare il comportamento dell'alcool etilico e dell'acqua separati da una membrana semipermeabile; e poichè quella di ferrocianuro di rame è disciolta dall'alcool, abbiamo ricorso a una membrana di ferrocianuro di nichel, sulla quale l'alcool non ha nessun'azione.

Anche con questa membrana, nel primo stadio del fenomeno è l'acqua che attraversa la membrana per entrare nello spazio occupato dall'alcool. Dunque anche questo fatto starebbe contro il Moore e il Traube, e confermerebbe le obiezioni del Monti.

7. L'osservazione però e l'esame di altri fatti ci hanno condotto a modificare il concetto del Traube, in maniera da interpretare i fenomeni noti e da annullare le obiezioni sopra esposte.

Noi riteniamo, cioè, che è sempre la differenza fra le tensioni superficiali che determina il senso dell'osmosi, ma non crediamo che il passaggio attraverso la membrana debba avvenire sempre dal liquido di tensione superficiale minore a quello di tensione maggiore, come vuole il Traube. *Tale passaggio deve invece*, secondo noi, *avvenire caso per caso in quel senso, che serve ad uguagliare le tensioni superficiali dei liquidi che sono dalle due parti della membrana.*

8. Vediamo come questo nuovo concetto dei fenomeni osmotici spieghi tutti i fatti conosciuti.

a) Nel caso dell'alcool, infatti, se la membrana è assolutamente impermeabile all'alcool, è l'acqua che deve andare verso l'alcool o verso la soluzione alcoolica, perchè una diluizione maggiore della soluzione alcoolica tende a portare all'uguaglianza le tensioni superficiali dei due liquidi separati dalla membrana.

Ma se la membrana è permeabile anche all'alcool, nello stesso tempo che l'acqua va verso l'alcool, questo deve andare verso l'acqua, perchè ambedue questi passaggi tendono ad uguagliare la tensione superficiale dalle due parti della membrana.

Ora, questo è precisamente ciò che abbiamo trovato con la membrana di ferrocianuro di nichel. Mettendo nell'interno della cellula osmotica alcool etilico assoluto e all'esterno acqua, si stabilisce subito nell'interno un eccesso di pressione di circa 2 cm. di liquido, che rimane stazionario per 24 ore circa.

Dopo 3 giorni però, *la pressione interna è divenuta uguale a quella esterna*; si è trovato alcool all'esterno, e *i due liquidi dalle due parti della membrana si sono trovati di ugual tensione superficiale.*

(1) Dutrochet (in Wundt, Physique médicale, 1871, pag. 126).

Comportamento del tutto uguale si è ottenuto mettendo all' interno della cellula osmotica una soluzione di alcool etilico al 5 %, e all' esterno acqua pura.

Ed altrettanto avviene se acqua ed alcool sono separati dall'argilla porosa. Si determina, anche allora, dapprima un eccesso di pressione nello interno; l'acqua viene assorbita con avidità dall'alcool per qualche giorno, poi si ristabilisce poco a poco l'equilibrio di pressione all' interno e all'esterno; e infine i due liquidi entro e fuori del vasetto hanno la stessa tensione superficiale.

Secondo il nostro concetto, *la maggiore o minore intensità di una corrente rispetto all'altra deve dipendere dai valori relativi della variazione che la costante capillare di uno dei due liquidi subisce, allorchè con N delle sue molecole si mescolano n molecole dell'altro.*

Cioè, dovrà essere più veloce il passaggio di quel liquido, che a numero uguale di molecole produce sull'altro una variazione minore nella tensione superficiale.

Nel caso dell'alcool e dell'acqua noi abbiamo trovato che l'aggiunta di una molecola d'alcool in N molecole d'acqua, produce nella tensione superficiale dell'acqua un abbassamento maggiore dell'aumento che nella tensione dell' alcool produce una molecola d'acqua aggiunta ad N molecole d'alcool.

Questo resultato spiega perchè attraverso la membrana o il vasetto poroso, di cui noi abbiamo fatto uso, è l'acqua che da principio va in maggior copia verso l'alcool. Poichè lo scambio dei liquidi deve avvenire in modo da uguagliare la tensione superficiale dalle due parti, è infatti necessario che le molecole dell'acqua entrino in maggior quantità nella cellula osmotica o nel vasetto a diluire l'alcool, per alzarne la tensione superficiale, e per bilanciare l'effetto più intenso, che un minor numero di molecole d'alcool producono per abbassare la tensione dell'acqua dall'altra parte.

Tutto ciò deve essere indipendente dalle quantità assolute di alcool e di acqua che si trovano dalle due parti del setto; perchè l' effetto attivo della mescolanza reciproca si deve manifestare da prima solamente entro lo spessore del setto. Ed in vero, come dicemmo, lo stesso andamento si osserva tanto con alcool assoluto, che con soluzione di alcool al 5 %.

b) Per quanto si riferisce al comportamento delle soluzioni di salicina, siccome questa non può attraversare la membrana di ferrocianuro di rame (o almeno l'attraversa con difficoltà) e quindi non può portarsi nell'acqua per diminuirne la tensione superficiale fino al valore che ha per la soluzione che trovasi entro la cellula osmotica, è naturale che sia l'acqua che vada nella soluzione. Ogni diluizione della soluzione di salicina, aumentandone infatti la tensione superficiale, tende ad uguagliare — nel solo modo ora possibile — la tensione dalle due parti.

c) E questo nostro concetto, mentre spiega le anomalie segnalate dal Monti, rende ragione anche dei casi normali.

Infatti, per le soluzioni di quei corpi che aumentano la tensione superficiale dell'acqua, come il cloruro di sodio, il nitrato di potassio, ecc. è chiaro che l'acqua debba entrare nella cellula a stabilirvi la pressione osmotica; perchè se il soluto non attraversa la membrana, è solamente con una diluizione della soluzione, che si può portare all'uguaglianza la tensione superficiale dalle due parti. L'entrata dell'acqua dovrà tuttavia ad un certo punto cessare; quando cioè, la pressione osmotica avrà acquistato un valore sufficiente ad ostacolarla.

Secondo tutte le esperienze conosciute, non vi è peraltro alcuna membrana che sia assolutamente impermeabile alle molecole delle sostanze disciolte nell'acqua. Lo dimostra, del resto, anche il fatto, che lo spessore delle membrane così dette semipermeabili si accresce tanto più, quanto più dura l'azione dei liquidi membranogeni.

Stando al concetto che l'osmosi avviene nel senso più adatto ad uguagliare le tensioni superficiali dalle due parti della membrana, è infatti naturale che anche il soluto debba — se lo può — passare in parte nell'acqua pura; perchè questo passaggio, al pari del passaggio dell'acqua nella soluzione, tende ad uguagliare le tensioni superficiali. Se però le molecole del soluto trovano difficoltà a passare a traverso la membrana, sarà più abbondante il passaggio dell'acqua, supponendo che nell'interno del vasetto l'acqua possa entrare liberamente, cioè che il vasetto sia aperto.

Ma se impediamo all'acqua di entrare, se manteniamo, cioè, nell'interno la pressione osmotica facendo restar costante il volume della soluzione, allora essendo opposto un ostacolo all'entrata dell'acqua, è probabile che il soluto esca in maggior copia dall'osmometro; e poichè ad un'uscita del soluto corrisponde un abbassamento della concentrazione interna e un aumento nella tensione superficiale all'esterno, ne consegue che nell'osmometro entrerà meno acqua di quella che entrerebbe se la membrana non si lasciasse attraversare dal soluto. La pressione osmotica effettiva dovrà in tal caso esser minore di quella, che si avrebbe se il passaggio del soluto non avvenisse.

Queste considerazioni potrebbero spiegare perchè con membrane diverse la pressione osmotica di una stessa sostanza è stata trovata diversa. Dove la pressione osmotica è minore, la permeabilità al soluto dovrebbe esser maggiore.

Con alcune celle, che stiamo costruendo in modo che possano sopportare fortissime pressioni, ci riserbiamo di eseguire delle esperienze per verificare anche queste consequenze del nostro ragionamento.

9. Nella citata Memoria il Traube dice che una membrana, la quale non è attraversata da una sostanza in soluzione acquosa allorchè questa so-

luzione ha tensione superficiale maggiore dell'acqua, potrà divenire permeabile a quella sostanza se si aggiunge alla soluzione un corpo, che ne abbassi la tensione superficiale al di sotto di quella dell'acqua. E il Traube avvertiva di voler sottoporre a prova sperimentale questa sua conclusione.

Secondo però quanto abbiamo dimostrato di sopra, ciò che dice il Traube non dovrebbe avvenire.

Infatti, abbiamo stabilito che il passaggio delle diverse sostanze succede sempre nel senso più adatto a ridurre uguali le tensioni superficiali dalle due parti della membrana: vediamo adunque che cosa dovrebbe accadere nel caso proposto dal Traube, che si può realizzare separando, mediante una membrana di ferrocianuro di nichel, l'acqua da una soluzione acquosa di KNO_3, e aggiungendo poi tanto alcool etilico, da portarne la tensione superficiale ad esser minore di quella dell'acqua.

In questo caso apparisce impossibile che il KNO_3 passi nell'acqua pura dopo che nella sua soluzione si è aggiunto l'alcool; poichè, se tal passaggio avvenisse, il KNO_3 uscendo dalla cellula diminuirebbe ancor più la tensione superficiale della soluzione, mentre, sciogliendosi nell'acqua pura, aumenterebbe la tensione superficiale all'esterno; in tal modo invece di annullarla, renderebbe ancora maggiore la differenza fra le tensioni superficiali dalle due parti nella membrana.

Nel nostro concetto, invece, dovrebbe accadere tutt'altro. Cioè: d'ordinario il KNO_3 esce dalla cellula attraverso le membrane precipitate e ciò coopera, col passaggio inverso dell'acqua, all'uguaglianza delle tensioni superficiali. Ma se l'alcool etilico aggiunto ha fatto scendere la tensione superficiale della soluzione al di sotto di quella dell'acqua, il passaggio del KNO_3 deve cessare affatto; perchè, come abbiamo detto, tal passaggio aumenterebbe la differenza di tensione superficiale fra i due liquidi. Dovrà invece passare all'esterno solamente dell'alcool, perchè soltanto questo passaggio è necessario e sufficiente a stabilire l'uguaglianza dalle due parti.

Per interpretare ciò che afferma il Traube, bisognerebbe supporre che la nuova soluzione delle due sostanze (di cui una aumenta e l'altra diminuisce la tensione superficiale) funzionasse come un unico liquido, di tensione superficiale minore di quella dell'acqua, e che perciò — nel suo concetto — per tal liquido la membrana non fosse più semipermeabile. Ovvero, cessando la membrana di essere impervia al primo soluto, verso la parte dell'acqua pura dovrebbe passare un miscuglio delle due sostanze (nel caso supposto di KNO_3 e C_2H_6O) in modo che prevalendo quella che abbassa la costante capillare dell'acqua, le tensioni superficiali dalle due parti divenissero uguali.

Tutto ciò è sommamente improbabile; pur nondimeno ci riserbiamo di eseguire delle esperienze anche in proposito.

10. Già il fatto, da noi constatato (8*a*) — che in breve tempo viene a cessare quell'eccesso di pressione interna, che si stabiliva in un osmometro a ferrocianuro di nichel contenente una soluzione di alcole etilico, allorchè esso veniva immerso nell'acqua pura — mostra che la causa determinante la pressione osmotica deve ricercarsi nella differenza fra le tensioni superficiali dei due liquidi, e non già negli urti delle molecole del soluto contro le pareti ad esse impermeabili.

Ma per l'importanza capitale che ha questo resultato, abbiamo voluto assicurarcene in altro modo più diretto.

Se una membrana semipermeabile separa due soluzioni non isotoniche, secondo van't Hoff si deve stabilire una pressione osmotica in quella soluzione, che ha una concentrazione molecolare maggiore.

Secondo quanto abbiamo esposto fin qui, deve invece avvenire che se una membrana semipermeabile separa due soluzioni di ugual tensione superficiale, sebbene separatamente esse non sieno isosmotiche rispetto all'acqua pura, non si deve stabilire nessuna differenza di pressione.

L'esperienza dà resultati del tutto conformi a questa nostra conclusione.

Infatti, con un osmometro a ferrocianuro di nichel abbiamo trovato che *soluzioni aventi ugual tensione superficiale sono sempre, poste dalle due parti della membrana, in equilibrio osmotico, quantunque non equimolecolari.*

Ad es., abbiamo trovato che una soluzione di NaCl al 5 % ha la stessa tensione superficiale di una soluzione di $CuSO_4$ al 5,156 %.

Tali soluzioni non sono evidentemente equimolecolari: ebbene, mettendone una all'interno e l'altra all'esterno della cellula osmotica, non si è stabilito alcuna differenza fra la pressione interna e quella esterna.

Si potrebbe obiettare che trattandosi di soluzioni di elettroliti, una diversa dissociazione dei due soluti potrebbe render conto del fatto.

Ma lo stesso resultato l'abbiamo ottenuto con soluzioni di zucchero e di mannite. Allorchè tali soluzioni hanno la medesima tensione superficiale, non sono equimolecolari; ciò nonostante poste l'una entro e l'altra fuori della cella, *sono state sempre trovate in equilibrio osmotico.*

11. Secondo Oker-Blom [1], allorchè una membrana di ferrocianuro di rame separa una soluzione di $CuSO_4$ da una di ClNa di concentrazione molecolare molto maggiore, si osserva da principio un passaggio di acqua dalla prima alla seconda soluzione; ma poi la corrente s'inverte e si stabilisce definitivamente una pressione osmotica corrispondente alla concentrazione della soluzione di $CuSO_4$.

L'Oker-Blom spiega questo fatto, osservando che il $CuSO_4$ non può attraversare la membrana, che è invece attraversata dal ClNa, e che quindi il

[1] Zeits. f. phys. Chem. 37, pag. 744, 1901.

ClNa si distribuisce uniformemente dalle due parti della membrana, talchè in ultimo resterà attiva soltanto la pressione osmotica del $CuSO_4$.

Anche noi abbiamo riconosciuto che il fenomeno descritto da Oker-Blom avviene realmente; ma tutto ciò si spiega anche secondo il nostro modo di vedere.

Infatti, da principio la tensione superficiale della soluzione di NaCl essendo maggiore di quella dell'altra soluzione, sarà il ClNa che passerà dall'altra parte della membrana, nello stesso tempo che l'acqua passerà in senso inverso a diluire la soluzione più concentrata; perchè ambedue questi passaggi avranno per effetto di diminuire la differenza fra le tensioni superficiali dalle due parti. Da un certo punto in poi, però, l'acqua non dovrà passare più dal $CuSO_4$ al ClNa, perchè per le cambiate concentrazioni, una sottrazione ulteriore di acqua dalla parte ove si trovava la soluzione di $CuSO_4$ produrrebbe nella tensione superficiale della soluzione mista di NaCl e di $CuSO_4$ che ora vi è, un aumento maggiore della diminuzione, che l'aggiunta della stessa quantità di acqua determinerebbe nella tensione della soluzione residua di NaCl. Giunte le cose a questo punto, dovrebbe quindi mantenersi l'equilibrio. Ma poichè il ClNa può passare attraverso la membrana, la sua presenza non ha più nessun effetto, e si manifesta solamente l'azione del $CuSO_4$. Ora, non potendo questo sale attraversare la membrana, si verificherà ciò che si è detto per gli altri casi analoghi, e sarà l'acqua che entrérà nella soluzione di $CuSO_4$, per diminuirne la tensione superficiale.

Il passaggio dell'acqua dovrebbe durare indefinitamente, perchè è solo con una diluizione infinita che la soluzione acquisterebbe la tensione superficiale dell'acqua; ma s' intende che sarà ostacolato a un certo punto dalla pressione osmotica che si desta.

12. Nella sua Nota sopracitata il Traube riporta le curve delle tensioni superficiali di alcune soluzioni, e da esse apparisce che le soluzioni di zucchero hanno tensioni superficiali maggiori dell'acqua, e crescenti con la concentrazione, che nelle curve del Traube arriva fino al 7 %.

Secondo il Grumnach [1] invece la soluzione di zucchero al 19 % ha la tensione superficiale = 0,069, la soluzione al 30 % ha la tensione = 0,067 (essendo quella dell'acqua = 0,074).

Combinando i risultati di Traube con quelli del Grumnach, dovrebbe esistere una soluzione di zucchero di concentrazione tale, da avere la stessa tensione superficiale dell'acqua.

Tal soluzione, secondo il nostro concetto, non avrebbe dovuto presentare alcuna pressione osmotica rispetto all'acqua pura.

Ma facendo soluzioni di zucchero di concentrazione crescente, abbiamo

[1] Drude's Ann. 3, pag. 660, 1900.

trovato che per tutte la tensione superficiale è minore di quella dell'acqua; ci viene quindi a mancare il modo d'istituire questa nuova prova.

Se anche le soluzioni di zucchero hanno tensione superficiale inferiore a quella dell'acqua, ciò non infirma per nulla quanto abbiamo sopra stabilito. Esse non fanno che costituire una nuova anomalia, analoga a quella delle soluzione di salicina, e che già abbiamo veduto (8, *b*) come si spiega.

13. Tutti i resultati di cui abbiamo reso conto in questa Nota, contradicono adunque in modo inoppugnabile la teoria di v. Hoff, che attribuisce la pressione osmotica agli urti molecolari del soluto — supposto allo stato gasoso entro la soluzione — contro le pareti ad esso impermeabili.

Allorchè la membrana separa due soluzioni non equimolecolari, gli urti dalle due parti non produrrebbero — secondo quella teoria — ugual pressione; e si dovrebbe quindi avere un eccesso di pressione in quella soluzione, in cui la concentrazione molecolare fosse maggiore.

Noi abbiamo invece stabilito sperimentalmente (8, *a* ; 10) che tale eccesso di pressione manca purchè le due soluzioni — quantunque non equimolecolari — abbiano la stessa tensione superficiale.

Già da qualche tempo si erano sollevati dei dubbi molto serî sulla validità dei ragionamenti coi quali il van't Hoff aveva stabilito l'identità fra la pressione osmotica e la pressione dei gas; e nel suo recente pregevolissimo trattato di termodinamica, il Weinstein (1) ha mostrato chiaramente quanto poco sicure e rigorose sieno le argomentazioni teoriche, che servono a stabilire quella identità.

Inoltre è da osservare che la pressione osmotica, nel senso in cui s'intende nelle equazioni termodinamiche che conducono alla relazione di van't Hoff, potrebbe avere un'esistenza reale solamente nel caso in cui esistessero membrane veramente semipermeabili. Invece il Naccari (2) — come già notammo nel nostro libro sopra citato — e già il Walden, il Tammann, il Meerburg, e più recentemente il Quincke (3) hanno mostrato che più o meno tutte le membrane così dette semipermeabili si lasciano attraversare da qualunque sostanza; onde la realizzazione di una membrana semipermeabile nel vero concetto di van't Hoff è sempre problematica.

Un validissimo appoggio alla teoria di van't Hoff era tuttavia fornito dal fatto che ammettendo la pressione da lui definita, il Nernst potè stabilire la teoria osmotica della pila, che è una delle più belle e feconde parti della fisico-chimica. Ciò ha infatti valore grandissimo dal punto di

(1) B. Weinstein, *Thermodynamik und Kinetik der Körper*. Braunschweig, 1903 (vol. II).

(2) N. Cim. (4). 8. pag. 259. 1898.

(3) Drude's Ann. 7, pag. 681, 1902.

vista dell'unità di concetto scientifico, che, quando è possibile, deve esser scopo costante degli investigatori dei fenomeni naturali; ma la stessa formola del Nernst era già stata ottenuta dall'Helmholtz mediante concetti puramente termodinamici; e recentemente l'Jaumann [1] ha ritrovato quella medesima relazione partendo dai concetti di Faraday e di Maxwell, ritenendo che solo i vortici elettrici sieno la causa di ogni forza elettromotrice.

14. Altro argomento a sostegno delle nostre deduzioni ci è fornito dalla recentissima critica del Kahlenberg [2] alle teorie di vant't Hoff e di Arrhenius.

Il Kahlenberg, infatti, insiste sulla circostanza che il valore della pressione osmotica dipende dalla natura della membrana adoperata, e che per alcune soluzioni tal pressione diminuisce col crescere della diluizione, tanto da divenire nulla per concentrazione circa $^1/_{20}$ normale.

Il Kahlenberg spiega questo annullarsi della pressione osmotica, ritenendo che al crescere della diluizione si arrivi ad un punto, nel quale l'affinità fra la soluzione e il solvente nuovamente aggiunto sia equilibrata da quella fra la membrana e il solvente.

Secondo noi, invece, poichè la membrana si lascia attraversare dal soluto, diluendo successivamente la soluzione, accadrà che la tensione superficiale si troverà uguale dalle due parti.

15. Concludendo, possiamo affermare:

1) I fenomeni osmotici sono sempre determinati da differenze di tensioni superficiali.

2) La direzione dell'osmosi si stabilisce, in ogni caso, sempre in quel senso che più si addice ad uguagliare le tensioni superficiali dalle due parti del setto.

3) Soluzioni di ugual tensione superficiale, anche se non sono equimolecolari, son sempre in equilibrio osmotico.

4) Per tutto ciò appare assai improbabile che la pressione osmotica sia di natura puramente cinetica.

(1) Phil. Mag. (5), vol. 9, pag. 214, 1905.

(2) Drude's Ann. 3, pag. 578, 1900.

Fisica. — *Acumetro telefonico a solenoide neutro* (1). Nota di Annibale Stefanini, presentata dal Corrispondente A. Battelli.

Da molto tempo si è ricorso al telefono per misurare l'acuità uditiva, e si conoscono diversi modelli di acumetro, che si servono dei suoni ottenuti con tale strumento, così semplice e comodo. Essi dividonsi in due tipi, a seconda che si fanno passare nel telefono le correnti indotte di un piccolo rocchetto Ruhmkorff a slitta, o che si include il telefono stesso direttamente o in derivazione nel circuito di una pila, la cui corrente viene periodicamente interrotta.

Negli acumetri del primo tipo varie difficoltà si presentano per una precisa misura dell' intensità del suono. Quelle che dipendono dall' incostanza della pila che fornisce la corrente inducente, si potrebbero eliminare introducendo nel circuito un reostato e un milliamperometro, e riportando la intensità della corrente sempre allo stesso valore; o anche più semplicemente ricorrendo, dove si può, alla corrente stradale come ha proposto Gradenigo (2), che ha dato agli acumetri di questo tipo la forma veramente più pratica e più semplice.

Ma per poter dedurre da tali acumetri il valore dell'intensità dei suoni corrispondenti alle diverse distanze fra i circuiti inducente ed indotto, vi è la difficoltà che le intensità delle correnti indotte non sono proporzionali a quelle distanze. Occorrerebbe quindi per ogni acumetro una graduazione preliminare, che però, per le ragioni che indicherò in seguito, non si può eseguire.

Fra gli acumetri del secondo tipo, quello di Moure e Bordier (3), nel quale il telefono è incluso direttamente nel circuito della pila, potrebbe dare resultati esatti; ma esso presenta l'inconveniente, che coi milliamperometri ordinarî, che non hanno divisioni molto ampie, posson commettersi errori assai notevoli nelle valutazioni dell'intensità del suono, che resultano proporzionali a quelli della corrente. L'acumetro del Grandis (4) invece, col quale si mandano nel telefono correnti derivate di quelle della pila, presenta l'inconveniente della poca sicurezza dei contatti scorrevoli, e dell'incertezza relativa al modo col quale si ripartiscono le correnti rapidamente alternanti,

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di fisica della R. Università di Pisa, diretto dal prof. A. Battelli.

(2) Arch. ital. di otologia ecc., XI, pag. 217, 1901.

(3) H. Bordier, Précis de Phys. biologique, Paris, Doin, 1899.

(4) Giorn. d. R. Acc. di Medicina, Torino, vol. 64, pag. 801, 1901.

o rapidamente interrotte, fra circuiti derivati che hanno diversa autoinduzione.

Queste difficoltà non si presenterebbero, ricorrendo alle correnti che un solenoide neutro induce in un circuito con esso concatenato, e delle quali mi son servito in un mio precedente studio sulla misura dell'intensità del suono e del potere uditivo (1); e mi è sembrato quindi opportuno costruire un acumetro che utilizzi tali correnti, le variazioni delle cui intensità si possono rigorosamente calcolare.

La forma da me adottata è essenzialmente la stessa che mi servì in quelle mie citate ricerche; soltanto, per render comoda la misura dell'acuità, ho dato una diversa disposizione al circuito indotto.

Costruzione dell'acumetro.

Circuito inducente. — Il solenoide neutro è formato da due strati di filo di rame isolato, avvolto sopra un anello di legno a sezione circolare. In questo circuito si fa passare la corrente di una piccola batteria di pile (o meglio di piccoli accumulatori) che viene periodicamente interrotta o da un diapason elettromagnetico, o più semplicemente da una molla metallica mantenuta in vibrazione da una piccola elettrocalamita V (fig. 1) e con quest'ultima disposizione, variando la lunghezza della parte vibrante della molla, è facile cambiare l'altezza della nota che si ha al telefono.

Moltiplicatore. — Nel solenoide neutro si può mandare direttamente la corrente della pila P, la cui intensità si regola con un reostato RR′ e si misura col milliamperometro BB′, ovvero si posson far passare correnti derivate (che sieno frazioni note di quella principale) mediante una serie di resistenze r_1, r_2, r_3, su ciascuna delle quali si può porre in derivazione il solenoide, manovrando opportunamente le leve del *moltiplicatore* CD .... MN. Come si vede dal disegno, la leva α, che può stabilire o interrompere il contatto CD, serve a chiudere e ad aprire il circuito della pila. Se, stabilito il contatto fra C e D, si apre quello fra M e N, tutta la corrente fornita dalla pila passa pel solenoide neutro. Se invece si chiude il contatto MN e si apre una delle leve β, γ o δ, il solenoide inducente si troverà posto in derivazione sul circuito della pila e la resistenza del shunt sarà quella offerta da una delle spirali r_1, r_2, r_3. Queste resistenze sono calcolate in modo, che le intensità delle correnti, che passeranno successivamente nel solenoide, sieno rispettivamente $^1/_4$ I, $^2/_4$ I, $^3/_4$ I, se I è la corrente che fornisce la pila allorchè è interrotto il contatto fra M ed N. Per ciò che segue è utile prendere come unità di misura la corrente $^1/_4$ I che si ha colla derivazione r_1, e indicarla con i. Si vede allora che spostando dal relativo contatto una sola delle leve

(1) Arch. ital. di otolog. ecc., vol. 16, fasc. 4 e 5, 1905.

$\beta, \gamma, \delta, \varepsilon$, si potranno far passare nel solenoide le correnti

$$i, 2i, 3i, 4i$$

come è indicato al di sotto dei contatti F, H, L, N. È per questo che ho dato il nome di moltiplicatore alla serie delle leve $\beta, \gamma, \delta, \varepsilon$.

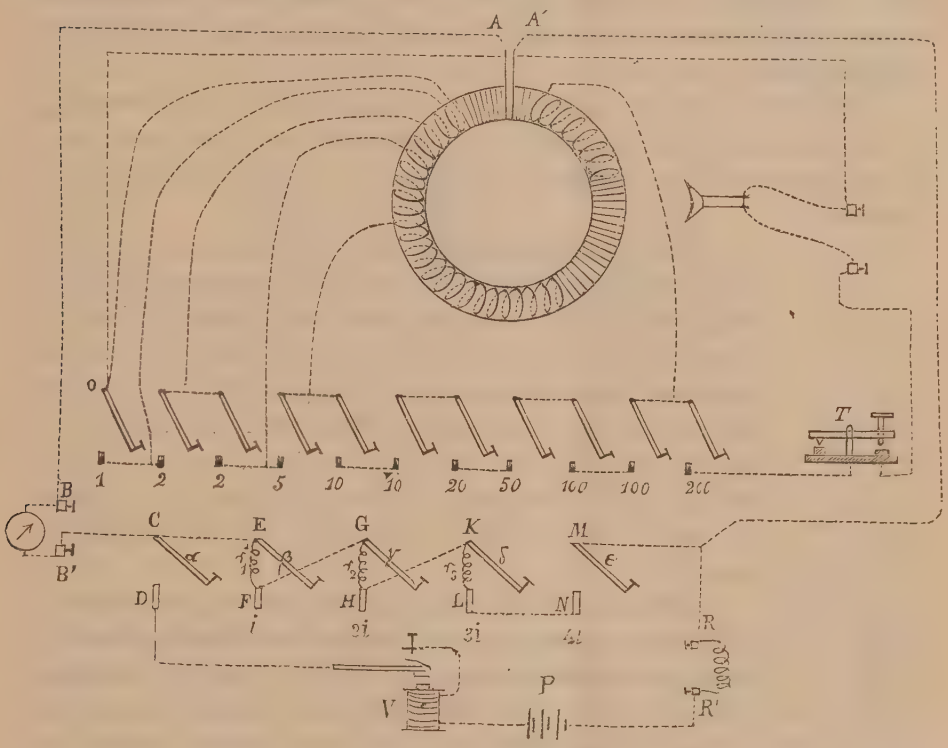


Fig. 1.

Circuito indotto. — Sopra il solenoide neutro si avvolge il circuito indotto, formandovi successivamente, con filo isolato, una spirale di 1 spira, due di 2 spire ciascuna, una di 5 spire, due di 10, una di 20, una di 50, due di 100 e una di 200 spire, tutte avvolte nello stesso senso. La fine di una spirale si unisce al principio della successiva, e nei punti di unione si attaccano dei reofori, al modo che si fa negli avvolgimenti degli anelli Pacinotti. Tali reofori vanno poi, come mostra il disegno, ai contatti 0, 1, 2, ... 200 del collettore o *inseritore*, e mediante il manipolatore T il circuito si può chiudere attraverso il telefono.

Avendo scelto i numeri delle spire delle singole spirali come quelli dei pesi di una pesiera, con piccol numero di spirali si possono includere nel circuito del telefono da 1 a 500 spire indotte; e facendo variare l'intensità della

corrente inducente, che passa nel solenoide neutro, da i a $4i$, si ottiene di poter far variare l'intensità della corrente indotta da 1 a 2000, con 11 spirali solamente.

Per inserire nel circuito telefonico un numero qualunque di spire indotte, basta spostare dai loro contatti le leve corrispondenti ai numeri segnati di fronte a ciascuno; avvertendo che se sono tolti più contatti insieme, il numero di spire introdotte è la somma di quelle corrispondenti a ciascuna leva dell'inseritore.

Reostato. — Per poter far variare l'intensità della corrente inducente ho pensato di adottare la disposizione seguente, che è di una semplicità e di una sicurezza di funzionamento superiore ai modelli di reostato da me conosciuti.

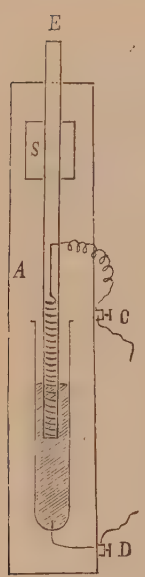


Fig. 2.

Essa consiste nell'immergere più o meno nel mercurio, contenuto nel tubo di vetro fissato sulla tavoletta A (fig. 2), una spirale di filo di platino nudo molto sottile, della resistenza di circa 15 ohm, avvolta sopra un cilindro E di vetro, che scorre attraverso un tappo di sughero S. È chiaro che immergendo più o meno il cilindro di vetro nel mercurio, si viene a introdurre in circuito una lunghezza variabile del filo di platino, e la resistenza inclusa nel circuito si può quindi far variare gradatamente, mantenendo sempre eccellenti i contatti.

Vibratore. — Invece di un diapason elettromagnetico, si può usare una molla elastica fatta vibrare da una piccola elettrocalamita. Questa molla, variandone la lunghezza oscillante, può anche dare interruzioni di periodi diversi, e può servire a ricercare come l'udito funziona per le diverse note.

Per poterne far variare comodamente il periodo di oscillazione, la molla AB (fig. 3) è fissata ad un estremo sulla colonnetta C, e per mezzo di due dadi metallici SS scorrevoli sulla guida HH, può essere stretta con la vite R sopra un punto qualunque della guida stessa, sulla quale si può segnare una graduazione corrispondente alle relative note.

Ogni volta che occorre cambiare il periodo di oscillazione, bisogna recarsi nella stanza dove trovasi il vibratore, che deve esser diversa da quella dov'è il telefono, e questo può riuscire scomodo; ma si può ovviare a ciò, provvedendo l'acumetro di tre o più vibratori, ciascuno accordato per una delle note che si ritengono più opportune. Un commutatore posto sul tavolo dell'acumetro, può inserire a volontà uno qualunque dei vibratori nel circuito inducente.

Modo di servirsi dell'acumetro.

Aggiustamento. — Le leve del moltiplicatore si dispongono in modo da far passare la corrente i, e la spirale del reostato s'immerge nel tubo fino a che il mercurio arrivi circa alla metà della sua lunghezza. Ciò fatto si mettono in circuito tanti elementi di pila, o piccoli accumulatori, perchè la corrente che percorre il solenoide neutro raggiunga l'intensità di circa

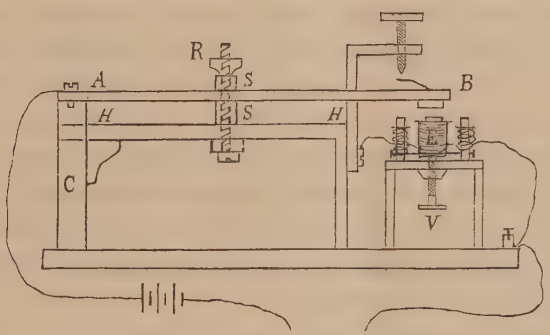


Fig 3.

20 milliampères, e si procede a riconoscere se allora con una sola spira indotta nel circuito del telefono si ha il minimo suono percettibile, cioè se si è raggiunta *la soglia dell'eccitazione*. Conviene, per ciò, includere coll'inseritore un certo numero di spire indotte, ad e es. 5, togliendo dai loro contatti le leve 1, 2, 2. Se la corrente è troppo debole da non percepire alcun suono allorchè si abbassa il tasto T, si immerge di più la spirale di platino del reostato nel mercurio; se è troppo forte si aumenta invece col reostato la resistenza. Ottenuto di sentire ben distinto il suono — ma non troppo forte — si prova se togliendo successivamente prima 2 spire, poi altre 2 spire indotte, il suono, che va sempre indebolendo, riesce *appena percettibile* quando resta in circuito una sola spira. Se con una sola spira non si sente nulla, si aumenta l'intensità della corrente immergendo un po' più la spirale del reostato nel mercurio; se si sente troppo forte, si diminuisce invece l'intensità della corrente manovrando in senso opposto il reostato; ma bisogna però, per abituare l'orecchio a questi suoni deboli, ricominciare sempre da 5 spire e andar poi diminuendo fino ad 1 sola spira.

Conviene tuttavia che resti sempre fuori del mercurio un po' della spirale del reostato, per aver modo di supplire alla eventuale incostanza della pila. Si può, a tale scopo, regolare anche il telefono, con la vite che avvicina o allontana il nucleo dalla lamina vibrante.

Ottenuto lo scopo, si legge l'indicazione del milliamperometro e si nota, perchè *ogni volta che si usa l'acumetro bisogna accertarsi che l'intensità della corrente inducente ha sempre lo stesso valore.* In questo modo si è sicuri che l'intensità del suono reso dal telefono è sempre la stessa, e che quindi quella corrispondente a una sola spira dà sempre la soglia dell'eccitazione per l'orecchio che ha servito durante l'aggiustamento. E se tale orecchio è normale, ogni altro orecchio normale, che abbia la stessa acuità uditiva, comincia a percepire il suono per 1 sola spira indotta.

Questo aggiustamento è un po' laborioso; ma si richiede per tutti gli acumetri, e, del resto, fatto una volta, vale per sempre.

Uso. — Se per un orecchio ammalato la sensazione distinta del suono comincia soltanto quando coll'inseritore si sono introdotte ad es. 15 spire, vorrà dire che tale orecchio avrà un'acuità $^1/_{15}$ della normale. Se comincierà soltanto per 500 spire, l'acuità sarà $^1/_{500}$ della normale, ecc.

Anche per gli orecchi ammalati, anzichè aumentare gradatamente il numero delle spire utilizzate, fino a raggiungere l'eccitazione dei centri nervosi, conviene oltrepassare tale numero, per abituare l'orecchio al suono reso dal telefono, e poi tornare indietro.

Se la sordità è un po' grave, e non bastano 500 spire ad ottenere l'eccitazione, si ricorre al moltiplicatore. Facendo cioè passare nell'inducente la corrente $2i$, i numeri dell'inseritore son tutti moltiplicati per 2; ed includendo allora ad es. 350 spire, si ha col telefono un suono che ha l'intensità di quello, che con la corrente i si avrebbe da 700 spire indotte. Usando successivamente i moltiplicatori $3i$ e $4i$ si potrà variare l'intensità del suono da 1 a 2000, e giudicare di acuità dalla normale a $^1/_{2000}$ normale.

Per sordità più gravi bisognerebbe avvolgere ancora nuove spirali sull'anello; ma ritengo che il limite di $^1/_{2000}$ dell'acuità normale (che nella scala di Ostmann corrisponde a $^1/_{4000000}$) possa servire nella pratica comune.

Vantaggi di questo acumetro.

Come osserva giustamente il Kümmel [1], per ottenere indicazioni esatte sull'intensità del suono che si ha dagli acumetri telefonici a induttore cilindrico, si deve misurare non già la corrente inducente, ma quella indotta che passa pel telefono. Ora la misura delle correnti indotte corrispondenti alla soglia della percezione, per la loro intensità estremamente piccola, è praticamente impossibile; e anche quella delle correnti che corrispondono a suoni discretamente intensi richiede l'uso di elettrodinamometri costosi e di manipolazione difficile.

[1] *Ueber Versuche zur Messung der Hörschärfe mittelst des Telephons*; Verh. d. Deuts. otolog. Gesellsch. 1902.

Questo inconveniente è del tutto evitato nel modello di acumetro da me costruito, nel quale basta misurare con un comune milliamperometro la corrente inducente.

Un inconveniente, invece, comune a tutti gli acumetri che funzionano con le correnti interrotte da vibratori, o da molle striscianti su ruote dentate — e quindi anche al mio — è quello che al telefono non si hanno suoni puri, ma suoni mescolati di molti armonici. Si potrebbe però ovviarvi, usando come corrente inducente quella ottenuta con un piccolo alternatore — come suggerisce il Kümmel — o con una sirena elettrica del Wien ([1]). Con tali mezzi, e compensando con opportune capacità l'autoinduzione del circuito secondario, si possono avere al telefono suoni purissimi; ma il costo dell'apparecchio viene ad aumentare.

Il vantaggio principale che questo mio modello di acumetro presenta sugli altri, consiste nella sicurezza con la quale si può indicare il rapporto fra le intensità dei suoni resi dalla lamina vibrante del telefono.

Come hanno dimostrato il Wien ([2]) e il Shaw ([3]), e come già ho accennato nel mio studio sopra citato ([4]), l'ampiezza di oscillazione della lamina telefonica, entro i limiti in cui si adopra questo acumetro, è proporzionale all'intensità della corrente che passa nell'elettrocalamita del telefono.

Ora, avendo usato come circuito inducente un solenoide neutro senza ferro, viene eliminata la difficoltà che resulta dall'azione smagnetizzante delle estremità nei rocchetti cilindrici usati negli altri acumetri; e si ottiene così che l'intensità della corrente indotta nel circuito concatenato col solenoide neutro sia rigorosamente proporzionale al numero delle spire utilizzate. Ma l'intensità del suono reso dal telefono, come ho dimostrato nel mio precedente studio (loc. cit.) è proporzionale all'ampiezza dell'oscillazione che compie la lastra telefonica; dunque tale intensità sarà sempre proporzionale al numero delle spire che l'inseritore introduce nel circuito del telefono.

Cogl'induttori cilindrici, invece, non è possibile avere indicazioni sicure sull'intensità del suono. Infatti, misurando le correnti indotte con un elettrodinamometro Bellati, ho potuto costatare che la loro intensità non varia proporzionalmente alla distanza fra induttore e indotto.

E nemmeno è possibile graduare tali acumetri, perchè ho riconosciuto che non si può assegnare a qual numero di spire indotte del mio acumetro corrispondano le diverse distanze fra inducente e indotto di un rocchetto a slitta. Disponendo i due circuiti inducenti in uno stesso circuito col vibratore e i due indotti in opposizione col telefono, ho difatti osservato che per un certo

([1]) Drude's Ann. 4, pag. 425, 1901.
([2]) Pflüger's Arch. f. die ges. Physiol., vol. 97, pag. 1, 1903.
([3]) Phil. Mag. (5), vol. 50, pag. 537, 1900.
([4]) Arch. ital. d'otolog. vol. 16, fasc. 4 e 5, 1905.

numero di spire si può anche ottenere il silenzio; ma questo non si ha più se cambia l'intensità della corrente, o cambia il numero delle spire. Tutto ciò dipende dall'azione smagnetizzante delle estremità, allorchè nell'indotto cilindrico non vi è ferro; e, se vi è il ferro, anche dall'isteresi e dalla mancanza di proporzionalità fra la magnetizzazione del ferro e la forza magnetizzante.

Col modello da me costruito invece, per ottenere risultati identici da due esemplari dell'acumetro, basta che il solenoide primario sia in ambedue lo stesso, tanto per dimensioni che per numero di spire per unità di lunghezza, e che i telefoni adoperati sieno parimente identici. Allora, per una stessa intensità della corrente inducente si può esser sicuri di avere la stessa intensità del suono da uno stesso numero di spire indotte.

La difficoltà di avere resultati confrontabili risiede quindi unicamente nel telefono. Ma non è difficile ovviarvi se si adoprano telefoni di una medesima fabbrica e se il costruttore dell'acumetro li regola tutti in modo che pel suo orecchio dieno tutti il suono corrispondente alla soglia dell'eccitazione per 1 sola spira indotta e per la medesima intensità della corrente inducente.

Questo si rende necessario quando si vogliano fare misure assolute o si vogliano confrontare i resultati ottenuti da sperimentatori diversi. Se invece l'acumetro si adopera per riferire l'acuità dell'ammalato a quella del medico — ritenuta normale — come si fa adesso in tutte le cliniche — l'aggiustamento del telefono eseguito come ho indicato sopra è sufficiente.

Quando si voglia far servire l'acumetro a misure assolute è da avvertire però che la soglia della percezione ha valori diversi alle diverse età; e che quindi converrebbe determinarla per individui di udito normale e di età diverse, e riferirsi per ciascuna età a quella così determinata.

Il dott. I. Tommasi di Lucca, che adopera da qualche tempo questo mio acumetro, ha in corso delle ricerche in proposito.

Questo mio acumetro si presta ancora ottimamente alle ricerche sulla validità del principio di Weber per le sensazioni sonore, perchè con esso è possibile misurare esattamente di quanto occorre far crescere l'intensità dell'eccitazione, perchè si abbia un aumento percettibile nella sensazione. Ho già iniziato delle esperienze in proposito, sopra individui con udito normale e anormale.

È utile frattanto tener presente quel principio di Weber, quando si adopra l'acumetro; perchè altrimenti si potrebbe dubitare che i resultati che esso fornisce non fossero esatti. Ad es., se si comincia ad ascoltare il suono che si ha con la corrente i e con 200 spire indotte, e tenendo sempre chiuso il tasto T stringendone la vite che serve da impugnatura, si fa passare successivamente la corrente ai valori $2i$, $3i$ e $4i$, si avverte che l'intensità del suono dapprima raddoppia, ma poi gli aumenti successivi sono appena percettibili. Invece, se si ritorna sempre al valore iniziale della corrente, si rico-

nosce che l'intensità del suono passando dalla corrente i alla $2i$ è raddoppiata, diventa tripla passando da i a $3i$, e quadrupla da i a $4i$. Tutto ciò è ben chiaro se si rammenta il principio di Weber, pel quale, onde ottenere un aumento percettibile della sensazione, occorre che l'aumento dell'eccitazione sia sempre la stessa frazione dell'eccitazione iniziale.

Fisica. — *Su di un apparecchio per la misura assoluta del coefficiente di attrito interno dei gas* (1). Nota di Silvio Chella presentata dal Corrispondente A. Battelli.

Il metodo di Coulomb per la misura assoluta del coefficiente di attrito interno dei fluidi, benchè si raccomandi per la semplicità e per l'accordo delle osservazioni, urta però, come l'ebbe a riconoscere lo stesso Meyer, contro gravi difficoltà di calcolo quando si voglia tener conto con sufficiente precisione dell'influenza degli orli del disco oscillante.

Accingendomi alla determinazione del coefficiente di attrito interno dei gas a bassissime temperature, ho ritenuto opportuno studiare una disposizione sperimentale colla quale si ovviasse all'inconveniente accennato. Potei riuscir nell'intento usando per apparato oscillante non più il disco ma una campana cilindrica, giacchè con questa forma, variando convenientemente la densità, si possono conservare i diametri, il peso e il momento di inerzia pur avendo un'altezza diversa.

È agevole concepire come confrontando gli smorzamenti ottenuti con due tali apparati fatti oscillare nel vano compreso fra due campane fisse, vicinissime e coassiali alle superfici di quelle mobili, si possano eliminare gli errori prevenienti dal bordo.

Non potendo però applicare a tale sistema le formule del Meyer valevoli solo nel caso dello spazio indefinito, ho trattato la teoria di un cilindro oscillante nelle condizione su esposte. Le formole da me trovate, a differenza di quelle del Meyer, valgono per qualsiasi dimensione dei raggi.

Quando la campana cilindrica oscilla, mette in movomento il fluido compreso fra le campane immobili, e, data la ristrettezza dello spazio preso in considerazione, potremo ammettere che, lungi dai bordi, le superfici di ugual velocità angolare siano piane orizzontali tra i fondi piani delle campane, e cilindriche coassiali nello spazio limitato della parte cilindrica delle campane stesse.

In vicinanza degli orli sia superiori che inferiori, vi è una zona in cui la distribuzione della velocità angolare non è certamente, nè a strati cilin-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di fisica nella R. Università di Pisa.

drici nè a strati piani. Sarebbe difficile calcolare esattamente i termini di correzione relativi a tale zona; possiamo però fare a meno di ricercarli giacchè nel metodo differenziale da me proposto (vedi pag. 23) essi non vengono a figurare.

Può sembrare per la stessa ragione superfluo tener conto dell'attrito che si esercita sulle basi piane; tuttavia, trattandosi di un termine più importante, ho creduto opportuno calcolarlo affinchè nell'applicazione del metodo si possano evitare gli errori provenienti da piccolissime differenze dei raggi e dei momenti di inerzia inevitabili in pratica.

La velocità angolare ψ deve, come sappiamo (1), soddisfare all'equazione.

$$(1) \qquad \varrho \frac{\partial \psi}{\partial t} = \Delta_2 \psi = \eta \left\{ \frac{\partial^2 \psi}{\partial h^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{3}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right\}$$

dove ϱ è la densità del fluido, η il suo coefficiente di viscosità, h la variabile secondo l'asse di oscillazione ed r la distanza da questo. La ψ si deve annullare nelle pareti delle campane fisse e deve soddisfare all'equazione

$$\psi = \frac{d\varphi}{dt}$$

sul cilindro mobile φ essendo l'angolo del quale esso è spostato al tempo t.

Nel nostro caso conviene porre

$$\varphi = -\sum \frac{C}{m^2} e^{-m^2 t}$$

dove C sono costanti ed m una quantità complessa da cui dipende il decremento logaritmico e il periodo dell'oscillazione.

Per quanto si è detto, è lecito spezzare la ricerca della ψ in due parti: l'una riguardante l'attrito prodotto nella parte cilindrica, l'altra relativa a quello esercitato fra le basi piane. Per questa parte, riguardando il fondo della campana oscillante come un disco mobile fra due piani fissi, ψ diventa funzione della sola h e di t di modo che avremo:

$$(2) \qquad \varrho \frac{\partial \psi}{\partial t} = \eta \frac{\partial^2 \psi}{\partial h^2}$$

A tale equazione si può nel nostro caso soddisfare con una sommatoria di integrali particolari della forma

$$\psi = \Omega(h)\, e^{-m^2 t}$$

con $\Omega(h)$ che si annulla sui dischi fissi e si riduce alla costante C sulle faccie del disco mobile. Son così anche soddisfatte le condizioni al contorno perchè nel disco ψ si riduce a $\sum C e^{-m^2 t} = \frac{d\varphi}{dt}$. Si vede immediatamente

(1) Meyer, Wied. Ann. vol. 31, pag. 642; 1887.

che per Ω si ha l'equazione

$$\Omega''(h) + q^2\Omega(h) = 0 \qquad \text{con } q^2 = \frac{\varrho}{\eta} m^2$$

di cui l'integrale generale è

$$\Omega(h) = \mathrm{A}\sin(qh + \alpha)$$

Se dunque indichiamo con $-\bar{c}_1$ la distanza del disco mobile dal disco fisso sottostante e $\bar{c}_2$ quella dal sovrastante; con ψ_1 la ψ relativa al fluido sottostante e ψ_2 quella relativa al fluido sovrastante e con Ω_1 e Ω_2 le corrispondenti $\Omega(h)$ si ha

$$\Omega_1(h) = \mathrm{C}\frac{\sin q(\bar{c}_1 + h)}{\sin q\bar{c}_1} \qquad \Omega_2(h) = \mathrm{C}\frac{\sin q(\bar{c}_2 - h)}{\sin q\bar{c}_2}$$

$$\left(\frac{\partial\psi_1}{\partial h}\right)_{h=0} = \mathrm{C}q\cot g\, q\bar{c}_1\, e^{-m^2t} \qquad \left(\frac{\partial\psi_2}{\partial h}\right)_{h=0} = \mathrm{C}q\cot g\, q\bar{c}_2\, e^{-m^2t} \tag{3}$$

ove potremo sviluppare cotg $q\,c$ secondo lo sviluppo facilmente deducibile

$$\cot g\, y = \frac{1}{y}\left(1 - \frac{(2y)^2}{12} - \frac{(2y)^4}{\underline{6}} - \frac{(2y)^6}{6\,\underline{7}} - \ldots\right) \tag{4}$$

In quanto alla ψ nello spazio limitato fra le pareti cilindriche, potendosi ritenere indipendente da h, dovrà soddisfare l'equazione

$$\varrho\frac{\partial\psi}{\partial t} = \eta\left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{3}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}\right\} \tag{5}$$

che al solito potrà integrarsi con una sommatoria della forma

$$\psi = \Sigma\mathrm{C}\,\mathrm{P}(r)\, e^{-m^2t}$$

dove $\mathrm{P}(r)$ soddisfa all'equazione

$$\mathrm{P}''(r) + \frac{3}{r}\mathrm{P}'(r) + q^2\mathrm{P}(r) = 0 \tag{6}$$

e si deve ridurre a zero sulle pareti immobili e ad uno sul cilindro oscillante.

L'equazione si integra colle funzioni cilindriche di Bessel che si possono porre sotto forma di integrali definiti; però è tale la difficoltà che si presenta nel calcolo che ho preferito integrarla per altra via (1).

La $\mathrm{P}(r)$ è una funzione regolare nell'intorno del punto R ove R è il raggio del cilindro mobile; potrà perciò svilupparsi in serie di potenze intere e positive di $r - \mathrm{R}$:

$$\mathrm{P}(r) = a_0 + a_1(r - \mathrm{R}) + \sum_2^{\infty} a_n(r - \mathrm{R})^n \tag{7}$$

dovendo essere $\mathrm{P}(\mathrm{R}) = 1$ si avrà $a_0 = 1$

(1) Essendo necessario introdurre nel calcolo anche la funzione di Bessel di seconda specie, la quale presenta una singolarità nel punto $r = 0$; gli sviluppi già noti relativi a tal punto non convengono al nostro caso.

Osserviamo poi che quel che a noi importa di calcolare è a_1 perchè per le applicazioni che ne dobbiamo fare basta poter conoscere $\frac{\partial \psi}{\partial r}$ nel punto R.

Dalla (7) si deduce

$$P'(r) = a_1 + \sum_2^\infty n a_n (r - R)^{n-1}$$

$$P''(r) = \sum_2^\infty n(n-1)\, a_n (r - R)^{n-2};$$

di più osserviamo che si ha

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{R} - \frac{1}{R^2}(r - R) + \frac{1}{R^3}(r - R)^2 -$$

$$- \frac{1}{R^4}(r - R)^3 - \frac{1}{R^5}(r - R)^4 - \frac{1}{R^6}(r - R)^5 + \cdots$$

sviluppo che è convergente per $|r - R| < R$

Di qui si ha:

$$P'(r) = \frac{a_1}{R} + \left(\frac{2a_2}{R} - \frac{a_1}{R^2}\right)(r - R) + \left(\frac{3a_3}{R} - \frac{2a_2}{R^2} + \frac{a_1}{R^3}\right)(r - R)^2 +$$

$$+ \left(\frac{4a_4}{R} - \frac{3a_3}{R^2} + \frac{2a_2}{R^3} - \frac{a_1}{R^4}\right)(r - R)^3 +$$

$$+ \left(\frac{5a_5}{R} - \frac{4a_4}{R^2} + \frac{3a_3}{R^3} - \frac{2a_2}{R^4} + \frac{a_1}{R^5}\right)(r - R)^4 + \cdots$$

Sostituendo in (6) ed uguagliando a zero i coefficienti di una stessa potenza otteniamo:

$$2a_2 + \frac{3a_1}{R^2} + q^2 = 0$$

$$3 \cdot 2a_3 + 3\left(\frac{2a_2}{R} - \frac{a_1}{R^2}\right) + q^2 a_1 = 0$$

. . . . . .

da cui si ricavano successivamente per $a_2\, a_3\, a_4\, a_5 \ldots\ldots$ i valori

$$a_2 = -\frac{1}{2}\left(\frac{3a_1}{R} + q^2\right) \qquad a_3 = \left(\frac{2}{R^2} - \frac{q^2}{6}\right) + \frac{2}{2R} q^2$$

$$a_4 = -\left(\frac{5}{2R^3} - \frac{q^2}{4R}\right) a_1 - \frac{5}{8}\frac{q^2}{R^2} + \frac{1}{24} q^4$$

$$a_5 = \left(\frac{3}{R^4} - \frac{13}{40}\frac{q^2}{R^2} + \frac{a^4}{120}\right) a_1 + \frac{3}{4}\frac{q^2}{R^3} - \frac{1}{20}\frac{q^4}{R}.$$

Introdotti questi in (7) e indicato con $R + c$ il valore di r sulle superfici cilindriche delle campane fisse, dovendosi avere

$$P(R + c) = 0$$

sarà anche

$$a_1\left[c-\frac{3}{2}\frac{c^2}{R}+\left(\frac{2}{R^2}-\frac{q^2}{6}\right)c^3-\left(\frac{5}{2R^3}-\frac{q^2}{4R}\right)c^4+\left(\frac{3}{R^4}-\frac{13}{40}\frac{q^2}{R^2}+\frac{q^4}{120}\right)c^5+\cdots\right]+$$
$$+1-\frac{q^2}{2}c^2+\frac{1}{2R}q^2c^3+\left(-\frac{5}{8}\frac{q^2}{R^2}+\frac{1}{24}q^4\right)c^4+\left(\frac{3}{4}\frac{q^2}{R^3}-\frac{1}{20}\frac{q^4}{R}\right)c^5+\cdots=0$$

da cui

$$a_1=\frac{1}{c}\,\frac{1-\frac{q^2}{2}c^2+\frac{1}{2R}q^2c^3+\left(-\frac{5}{8}\frac{q^2}{R^2}+\frac{1}{24}q^4\right)c^4+\left(\frac{3}{4}\frac{q^2}{R^3}-\frac{1}{20}\frac{q^4}{R}\right)c^5+\cdots}{1-\frac{3}{2}\frac{c}{R}+\left(\frac{2}{R^2}-\frac{q^2}{6}\right)c^2-\left(\frac{5}{2R^3}-\frac{q^2}{4R}\right)c^3+\left(\frac{3}{R^3}-\frac{13}{40}\frac{q^2}{R^2}+\frac{q^4}{120}\right)c^4+\cdots}$$

Calcolando il coefficiente di $\frac{1}{c}$ con la nota regola del quoziente di due serie si ha

$$a_1=-\frac{1}{c}\left[1+\frac{3}{2R}c+\left(\frac{1}{4R^2}-\frac{q^2}{3}\right)c^2-\frac{1}{8R^3}c^3+\left(\frac{1}{16R^4}+\frac{1}{30}\frac{q^2}{R^2}-\frac{1}{4^5}q^4\right)c^4+\cdots\right]$$

Chiamando c_2 il valore di c per la campana fissa esterna e $-c_1$ per la campana fissa interna, si ha colle solite notazioni

$$\left(\frac{\partial\psi_2}{\partial r}\right)_{r=R}=-\frac{C}{c_2}\left[1+\frac{3}{2R_2}c_2+\left(\frac{1}{4R_2^2}-\frac{q^2}{3}\right)\times\right.$$
$$\left.\times\,c_2^2-\frac{1}{8R_2^3}c_2^3+\left(\frac{1}{16R_2^4}+\frac{q^2}{30R_2^2}-\frac{q^4}{10}\right)c_2^4+\cdots\right]e^{-m^2t} \tag{9}$$

e l'analoga per $\left(\frac{\partial\psi_1}{\partial r}\right)_{r=R}$. La φ è definita dall'equazione (Meyer)

$$M\frac{d^2\varphi}{dt^2}=-\tau\varphi+2\pi\eta\left[R_2^3\int_0^{d_2}\left(\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)_{r=R}dh-R_1^3\int_0^{d_1}\left(\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)_{r=R}dh\right]+$$
$$+2\pi\eta\left[\int_0^{R_2}\left(\frac{\partial\psi_2}{\partial h}\right)_{h=0}r^3dr-\int_0^{R_1}\left(\frac{\partial\psi_1}{\partial h}\right)_{h=0}r^3dr\right]$$

dove d_1 e d_2 sono le altezze delle pareti cilindriche (l'interna a l'esterna) della campana mobile, M il momento d'inerzia e τ la torsione del sistema.

Per mezzo delle (3) (4) (9) e (10) si ha tenendo conto dei termini di terzo grado in c_1 e c_2

$$Mm^2+\frac{\tau}{m^2}+2\pi\eta\left\{-R_2^3d_2\left[\frac{1}{c_2}+\frac{3}{2R_2}+\left(\frac{1}{4R_2^2}-\frac{q^2}{3}\right)\times\right.\right.$$
$$\times\,c_2-\frac{1}{8R_2^3}c_2^2+\left(\frac{1}{16R_2^4}+\frac{q^2}{30R_2^2}-\frac{q^4}{45}\right)c_2^3+\cdots\Big]+$$
$$+R_1d_1\left[-\frac{1}{c_1}+\frac{3}{2R_1}-\left(\frac{1}{4R_1^2}-\frac{q^2}{3}\right)o_1-\frac{1}{8R_1^3}c_1^2-\right.$$
$$\left.\left.-\left(\frac{1}{16R_1^4}+\frac{q^2}{30R_1^2}-\frac{q^2}{45}\right)c_1^3+\cdots\right]\right\}-$$
$$-2\pi\eta\left\{\frac{R_2^4}{4}\left[\frac{1}{\bar{c}_2}-\frac{q^2\bar{c}_2}{3}-\frac{q^4\bar{c}_2}{45}-\cdots\right]+\frac{R_1^4}{4}\left[\frac{1}{\bar{c}_1}-\frac{q^2\bar{c}_1}{3}-\frac{q^4\bar{c}_1^3}{45}-\cdots\right]\right\}$$

rammentando le relazioni:

$$m^2 = \frac{\varepsilon + i\pi}{T} \quad q^2 = \frac{\varrho}{\eta}\,\frac{\varepsilon + i\pi}{T} \quad q^4 = \frac{\varrho^2}{\eta^2}\,\frac{\varepsilon - \pi^2 + i2\varepsilon\pi}{T^2}$$

si ha

$$M\frac{\varepsilon + i\pi}{T} + \tau T\frac{\varepsilon - i\pi}{\varepsilon^2 + \pi^2} +$$

$$+ 2\pi\eta\left\{-\frac{R_2^3 d_2}{c_2} - \frac{R_1^3 d_1}{c_1} - \frac{R_2^4}{4\bar{c}_2} - \frac{R_1^4}{4\bar{c}_1} - \frac{3}{2}R_2^2 d_2 + \frac{3}{2}R_1^2 d_1\right\} +$$

$$+ 2\pi\eta\left\{-\frac{R_2 d_2 c_2}{4} - \frac{R_1 d_1 c_1}{4} + \frac{d_2 c_2^2 - d_1 c_1}{8}\right\} + 2\pi\eta\left\{-\frac{d_2 c_2^2}{16R_2} - \frac{d_1 c_1^3}{16R_1}\right\} +$$

$$+ 2\pi\varrho\,\frac{\varepsilon + i\pi}{T}\left\{\frac{R_2^3 d_2 c_2 + R_1^3 d_1 c_1}{3} + \frac{R_2^4 \bar{c}_2 + R_1^4 \bar{c}_1}{12}\right\} +$$

$$+ 2\pi\eta\left\{\frac{\varrho}{\eta}\cdot\frac{\varepsilon + i\pi}{T}\cdot\frac{-R_2 d_2 - R_1 d_1}{30} + \frac{\varrho_2}{\eta_2}\,\frac{\varepsilon^2 - \pi^2 + 2i\varepsilon\pi}{45}\times\right.$$

$$\left.\times\left[\frac{c_2^3 R_2 d_2 + c_1^3 R_1 d_1}{45} + \frac{\bar{c}_2^3 R_2^4 + \bar{c}_1^3 R_1^4}{4.45}\right]\right\} = 0$$

Separando le parti reali dalle immaginarie si ottengono due equazioni, una delle quali sta a rappresentare l'influenza dell'attrito sul coefficiente di smorzamento $\frac{\varepsilon}{T}$ delle oscillazioni della campana; l'altra, che noi non adopreremo, potrebbe servire a determinare l'influenza dell'attrito sul periodo di oscillazione. Fermandoci ai termini di secondo grado in c si ottiene

$$\left[M + \pi\varrho\left\{\frac{R_2^3 d_2 c_2 + R_1 d_1 c_1}{3} + R_2^4 \bar{c}_2 - R_1^4 \bar{c}_1\right\}\right]\frac{\varepsilon}{T} =$$

$$= \pi\eta\left\{\frac{R_2^3 d_2}{c_2} + \frac{R_1^3 d_1}{c_1} + \frac{R_2^4}{4\bar{c}_2} + \frac{R_1^4}{4\bar{c}_1} + \frac{3}{2}R_1^2 d_2 -\right.$$

$$\left. - \frac{3}{2}R_1^2 d_1 + \frac{R_2 d_2 c_2 + R_1 d_1 c_1}{4} + \frac{d_2 c_2^2 - d_1 c_1^2}{8}\right\}$$

Questa approssimazione è più che sufficiente per le applicazioni pratiche; anzi operando con dei gas in cui ϱ è piccolissimo, si può supporre il primo membro addirittura uguale a M con un errore, che nel mio caso, era minore dell'un per mille per una campana oscillante di alluminio e con maggiore approssimazione se la campana è di metallo più pesante. Si ha quindi:

$$M\frac{\varepsilon}{T} = \pi\eta\left\{\frac{R_2^3 d_2}{c_2} + \frac{R_1^3 d_1}{c_1} + \frac{R_2^4}{4\bar{c}_2} + \frac{R_1^4}{4\bar{c}_1} + \frac{3}{2}R_2^2 d_2 -\right.$$

$$\left. - \frac{4}{2}R_1^2 d_1 + \frac{R_2 d_2 c_2 + R_1 d_1 c_1}{4} + \frac{d_2 c_2^b - d_2 c_1^2}{8}\right\}.$$

Il metodo come si è detto viene applicato facendo l'esperienza con due campane di diversa altezza ma di ugual momento di inerzia e di identica sezione orizzontale. Indicando col l la differenza fra le altezze delle campane e con ε' il decremento corrispondente alla seconda, si ha

$$M\frac{\varepsilon-\varepsilon'}{T}=\pi\eta l\left\{\frac{R_2^3}{c_2}+\frac{R_1^3}{c_1}+\frac{3}{2}(R_2^2-R_1^2)+\frac{R_2c_2+R_1c_1}{4}+\frac{c_2^2-c_1^2}{8}\right\}$$

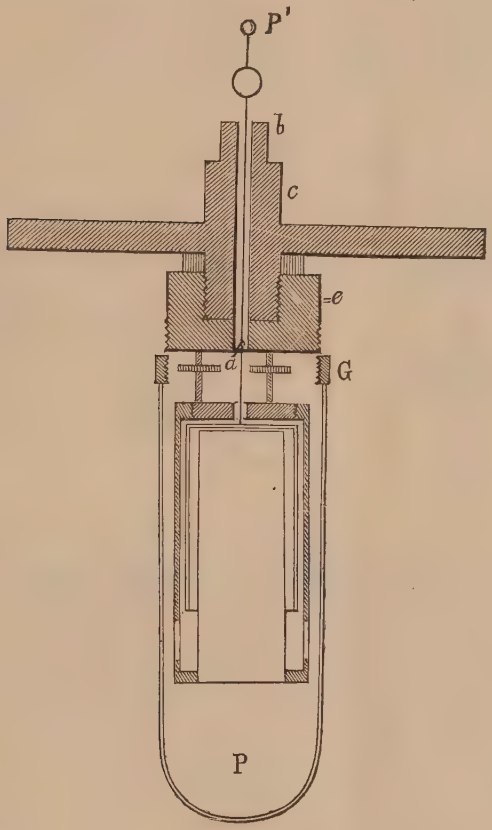


Fig. 1.

L'apparecchio fu costruito in modo da garantire la massima stabilità necessaria sopra tutto in tal genere di misure, ove anche un leggero tremolio impresso alla parte oscillante produrrebbe una non lieve perturbazione nel movimento. Sovra una pesante base di ferro gettato, provveduta di viti calanti, si elevano due robusti cosciali di ghisa sorreggendo una traversina metallica rappresentata in sezione nella fig. 1.

A questa trasversa è avvitata una guarnizione di ebanite e affine di isolare termicamente la parte inferiore e più essenziale dell'apparecchio.

All'ebanite mediante tre viti di registro, è raccomandato il fondo della campana esterna immobile e al bordo inferiore di questa, si avvita la campana interna fissa essa pure. Mediante una ghiera di ottone G provvista di impanatura al tappo di ebanite si avvita in modo da chiudere ermeticamente la provetta P.

Al raccordo *b* si innesta una canna metallica che alla sommità reca un dispositivo semplicissimo come dimostra la fig. 2, col quale a mezzo di un magnete permanente torto a ferro di cavallo e munito di contrappeso si può spostare dalla posizione di riposo la piccola puleggia *p*.

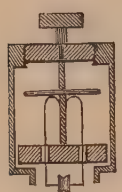


Fig. 2.

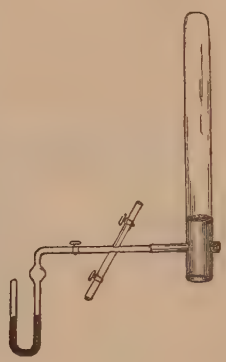


Fig 3.

Nella gola di questa puleggia passa un filo di seta quasi privo di torsione e che si avvolge inferiormente ad un'altra puleggia *p'* situata all'estremità di un'asticina di ottone per modo da costituire una sospensione bifilare. L'asticina lunga cm. 23 è munita di uno specchietto per poter far le letture relative allo smorzamento, porta all'altra estremità un raccordo al quale si avvitano or l'una or l'altra delle campane mobili di cui sopra si è parlato e passa liberamente nel canale *a* della trasversa (fig. 1).

Sul ringrosso *c* di questa è masticiato con cera una canna di vetro, chiusa all'estremità superiore in modo da chiudere ermeticamente l'apparecchio.

Alla ghiera di ottone di cui è munita la canna, va unita come mostra la fig. 3 una croce di tubo di vetro; e mediante tre rubinetti si può far comunicare l'interno dell'apparecchio, sia con una macchina pneumatica, sia col manometro *m*, sia attraverso una batteria di purificatori e disseccatori col serbatoio contenente il gas da cimentare. La provetta *p* è immersa in un bagno tenuto agitato per rendere uniforme la temperatura. Il bagno è a sua volta contenuto in un recipiente di vetro a doppia parete nel quale si versa il refrigerante.

Chimica. — *Sul β- etilindolo e sulla α-etilidenβ.β.N-trietilindolina* (1). Nota di G. Plancher ed O. Carrasco, presentata dal Socio G. Ciamician.

All'inizio delle ricerche di uno di noi sulla alchilazione degli indoli alcuni fatti lasciavano supporre che fosse impossibile arrivare ad una indolina contenente esclusivamente delle catene $-C_2H_5$ o $=CH-CH_3$.

Infatti si sapeva che per azione del joduro di metile sul α-etil-β-metilindolo si formava una base in cui il gruppo etilico dalla posizione α si portava nella posizione β (2) per dar luogo con un metile alla formazione del gruppo $=CH_2$ in α; e non sembrava allora essere acconcio il radicale etile a trasformarsi in $=CH-CH_3$

Il terziario butilindolo trattato con joduro di metile eliminava addirittura il radicale $-C(CH_3)_3$ e lo sostituiva con quello $-CH_3$ da cui il $=CH_2$ laterale (3)

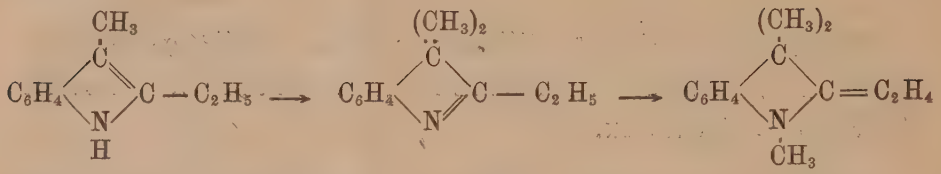
Queste idee si sono venute grado a grado modificando: fu dimostrato infatti che qualora la temperatura sia sufficientemente moderata, si può ar-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica agraria della R. Università di Bologna.

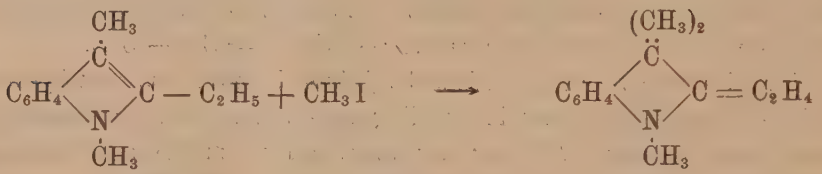
(2) Gazz. chim. ital., *28 b*, pag. 389; ibid., *28 b*, 391; ibid. *32 b*, 389 e 414 e questi Rendiconti, vol. IX, 1° sem., 1900, pag. 118.

(3) Questi Rendiconti, vol. XI, 2° sem., 1902, pag. 186.

rivare alla base con l'etilidene nel posto α come era in α l'etile dell'indolo (1)



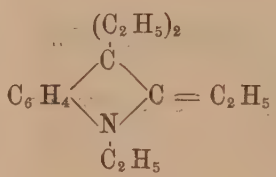
e ancora (2)



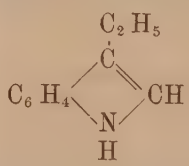
che non è quindi necessario alcun spostamento; ma che la trasposizione avviene solo per l'elevata temperatura e la durata del riscaldamento.

Non era però ancora conosciuta alcuna alchilidenindolina in cui non si trovasse nemmeno un gruppo $-CH_3$ o CH_2 e il fatto del butilindolo poteva lasciar supporre che con radicali superiori al metile la trasformazione avvenisse solo difficilmente o non avvenisse affatto.

Per decidere questa questione, abbiamo voluto ottenere la α-etiliden-$\beta.\beta$.N-trietilindolina.



Il punto di partenza fu per noi il β-etilindolo



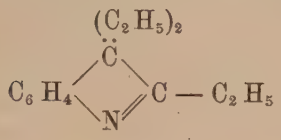
che a questo scopo preparammo per sintesi dal fenilidrazone della butilaldeide normale.

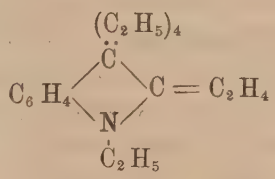
Riguardo a questo dobbiamo dire che nella letteratura chimica esisteva già il β-etilindolo, avendolo ottenuto A. Pictet e Duparc (3) per distillazione

(1) Gazz. chim. ital., *32 b*, pag. 389 e seg., 414 e seg.
(2) Questi Rendiconti, vol. XI, 2° sem. 1902, pag. 185.
(3) Ber. d. deutsch. chem. Gesell. *20*, pag. 3417.

a secco dell'acido lattico con anilina e cloruro di zinco; però alcuni dati di questi ricercatori non concordano coi nostri. Probabilmente a causa di impurità formatesi in quella reazione e che potevano restare tenacemente aderenti alla sostanza.

Questo indolo quando si scaldi con joduro di etile, resta in parte inalterato e in parte si trasforma in una miscela di basi, probabilmente l'indolenina e la alchilidenindolina corrispondente:





Sottoposto il miscuglio delle basi ad ulteriore trattamento con joduro di etile si ha unicamente la seconda di queste basi.

Resta così definitivamente eliminata la questione accennata in capo a questa introduzione, e dimostrato che non è necessaria la presenza di metili per avere la trasformazione degli indoli in alchilidenindoline.

Parte sperimentale.

β-etilindolo. Per arrivare a questo corpo con un metodo che non lasciasse dubbio sulla sua costituzione, ne facemmo la sintesi col metodo di Fischer, condensando cioè il fenilidrazone della aldeide butirrica normale con cloruro di zinco anidro in soluzione alcoolica. Con ciò veniva escluso anche il dubbio che potessero avvenire, nella reazione di formazione, degli spostamenti dovuti all'alta temperatura.

Il fenilidrazone venne preparato mescolando a poco a poco e con raffreddamento gr. 20 di butilaldeide e gr. 33 di fenilidrazina. La reazione già manifestatasi a freddo con riscaldamento spontaneo della miscela, si completa al bagnomaria bollente. Il fenilidrazone così formatosi venne purificato per distillazione a pressione ridotta. Bolliva tra 190°-195° ad 80 mm. circa di pressione.

Se lo si condensa con cloruro di zinco anidro, si ha una reazione vivissima con sviluppo violento di vapori fastidiosissimi per l'odore fecale nauseante ed intenso ancor più di quello dello scatolo, del prodotto indolico formantesi; la quale spesse volte operando in palloni di vetro dà luogo alla rottura del recipiente e conseguente perdita di prodotto.

Ne facemmo quindi la condensazione colla soluzione alcoolica assoluta di cloruro di zinco, impiegando per 25 gr. di fenilidrazone 70 gr. di cloruro di zinco sciolti previamente in 50 di alcool assoluto e raffreddati. Anche in

questo modo mescolando i prodotti si può avere reazione tumultuosa; la si evita invece aggiungendo alla soluzione di cloruro di zinco bollente in apparecchio a ricadere, e mediante imbuto a robinetto a goccia a goccia il fenilidrazone diluito con poco alcool assoluto. L'aggiunta dura lo spazio di un'ora, e la reazione si completa tenendo il pallone immerso per dodici ore in bagnomaria bollente.

La massa raffreddata e diluita con acqua e con acido cloridrico si estrae con etere. L'estratto etereo si lava con acqua e si secca in seguito con carbonato potassico anidro. Distillando l'etere restò una massa liquida densa che venne distillata in corrente d'idrogeno (1). La massima parte distillò tra 280° e 290° a 755 mm. di pressione, in un liquido incoloro di odore fecale disgustoso al sommo grado ed intensissimo, che raffreddato con ghiaccio e sale solidificò. Nella maggior parte dei solventi ordinarî è solubilissimo e fonde al calore della mano. Si separa cristallizzato dal ligroino raffreddandone la soluzione, satura a temperatura ordinaria, con miscela frigorifera. Dopo ripetute cristallizzazioni si ebbe purissimo e incoloro completamente, sotto forma di scagliette fondenti a 43°. Non fu analizzato tal quale, ma sotto forma di picrato.

Il picrato fu preparato trattando l'indolo colla quantità calcolata di acido picrico in soluzione benzolica concentratissima e precipitando con poco etere di petrolio. Fu purificato ridisciogliendolo in benzolo e riprecipitandolo di nuovo come è detto. Dopo tre cristallizzazioni, il punto di fusione rimase costante a 114°-115° (Pictet e Duparc danno come punto di fusione del picrato del loro indolo 143°; il loro indolo si mantenne liquido).

Analisi:

gr. 0,1307 di sostanza diedero gr. 0,2470 di CO_2 e gr. 0,1307 di H_2O

$C_{10}H_{11}N.C_6H_2(NO_2)_3OH = C_{16}H_{15}O_7N_4$.

Calcolato %		Trovato %	
C 51,34	H 3,74	C 51,54	H 4,09

Questa analisi dimostra la composizione $C_{10}H_{11}N$ dell'indolo. Per evitare di maneggiarlo non abbiamo fatto altre ricerche sul β-etilindolo e siamo andati direttamente alla nostra meta.

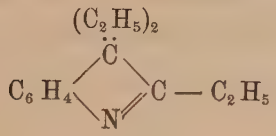
Azione del joduro di etile sul β-etilindolo.

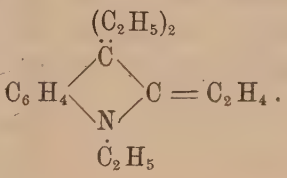
$\beta.\beta$.N-trietil-α-etilidenindolina. Gr. 10 di etilindolo distillato e gr. 40 di joduro di etile furono chiusi in bevutina in un piccolo autoclave e scal-

(1) Esperienze da noi fatte, ci hanno insegnato che questo è il metodo migliore per ottenere, evitandone l'odore disgustoso, anche grandi quantità di *scatolo* per condensazione del fenilidrazone della propionaldeide. Si opera identicamente.

dati a 120° per 18 ore. Il prodotto della reazione pecioso e fortemente colorato in bruno, che non sembrava volesse cristallizzare, fu stemperato in acqua, acidificato con 10 cc. di acido cloridrico al 10 % e distillato a vapore. Passò così il joduro di etile ed un poco di indolo inalterato.

Il residuo del pallone fu alcalizzato fortemente con idrato sodico e si continuò a distillare. Passò un olio denso che si colora rapidamente in rosso all'aria, ed ha un marcato odore indoleninico simile a quello della $\beta\beta$-dietil-α-metilindolenina (1) vale a dire mentolico, insieme con un altro odore dolciastro. Dal distillato fu separata la parte basica, dal resto che è indolo inalterato, acidificando con acido cloridrico al 5 % e sbattendo ripetutamente la soluzione con etere. Il prodotto che da tale soluzione cloridrica si libera con alcali ha mostrato di essere un miscuglio; evidentemente delle due basi:





Fu estratto con etere, seccato e rimesso a reagire con joduro di etile nelle stesse anzidette condizioni.

Il prodotto nuovamente ottenuto non divenne cristallino; se ne liberò quindi la base distillandolo a vapore con soda. Si potè subito notare che mancava a questo prodotto l'odore indoleninico del primo, ma possedeva solo un debole odore amminico dolciastro. Distillato nel vuoto bollì quasi totalmente a 187° e 40 mm. di pressione. Era incoloro, ma si colorò con grande rapidità in rosso fucsina; ragione per cui non credemmo di poterlo con buon esito analizzare.

Picrato. Come al solito, ne facemmo il picrato colla quantità calcolata di acido picrico. Anche in questo trattamento la base si altera ed il picrato riesce bruno-verdastro. Diluito con alcool assoluto, con poche cristallizzazioni fatte rapidamente, si portò a fondere costante a 102°-103°.

Analisi:

gr. 0,2195 di sostanza diedero gr. 0,4618 di CO_2 e gr. 0,1153 di H_2O

$C_{16}H_{23}N.C_6H_2(NO_2)_3.OH = C_{22}H_{26}N_4O_7$.

Calcolato %		Trovato %	
C 57,54	H 5,67	C 57,38	H 5,87

Quest'analisi dimostra che la base ha la composizione richiesta dalla formola:

$C_{16}H_{23}N$.

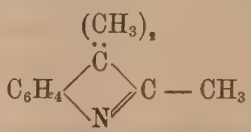
(1) Gazz. chim. ital., *28 b*, pag. 344.

che le compete per la sintesi, e dimostra che in quest'ultima reazione, restando inalterata la trietiletilidendolina, la trietilindolenina, per azione del joduro di etile, si è anche essa trasformata nella prima.

La parte non basica di queste reazioni non fu ulteriormente studiata, consta evidentemente dell'indolo inalterato ed ancora in parte di indoli ulteriormente etilati.

Nota. — A. Reissert (1) ha recentemente trovato che la chinolina e le sue omologhe quantunque basi terziarie sono capaci di benzoilarsi, col metodo di Schotten e Baumann, e che i composti risultanti hanno una composizione corrispondente alla somma di una molecola di base ed una di acido benzoico (1-benzoil-2-ossi-1-2-diidrochinolina, ecc.).

Senza voler fare un addebito a Reissert di non averlo riferito, mi preme di stabilire, che io già nel 1899, avevo trovato che una base sicuramente terziaria, la $\beta\beta$-α-trimetilindolenina



coll'identico trattamento si comporta allo stesso modo (2). Colgo altresì questa occasione per richiamare l'attenzione del predetto chimico sul modo di benzoilarsi delle indolenine e delle metilenindoline (3), del quale desidererei riservarmi lo studio.

G. Plancher.

Chimica. — *Sulle combinazioni della β-fenilidrossilammina colle aldeidi aromatiche* (4). Nota di G. Plancher e G. Piccinini, presentata dal Socio G. Ciamician.

È noto fin dal 1889 che le β-alchilidrossilammine reagiscono colle aldeidi, dando luogo alla formazione degli N-eteri dell'iso-aldossime corrispondenti.

Così, ad esempio, Behrend e Leuchs (5) dalla β-etilidrossilammina e

(1) Ber. d. deutsch. Chem. Gesell., *38*, 1603 e seg., (1905).

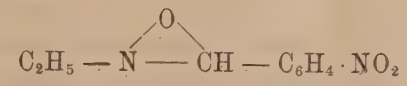
(2) Gazz. chim. it. *29*, (1899), I, 112; Central Blatt. 1899, II, 436.

(3) Questi Rendiconti, vol. IX, 1° sem., 1900, pag. 117 (1900); Gazz. chim. it. (1900) *30*, II, 551; Ibid. (1902) *32*, II, 450 e 411.

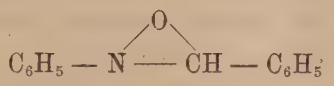
(4) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(5) Ann. d. Chem. *252*. 239.

m-nitrobenzaldeide ottennero l'N-fenili-*m*-nitrobenzaldossima

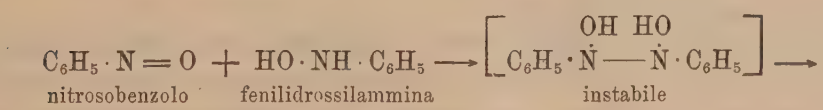


Fin dalla scoperta della prima idrossilammina aromatica A. Wohl (1) accennò che essa reagisce facilmente colle aldeidi e E. Bamberger (2) quasi contemporaneamente facendovi agire la benzaldeide, isolò e descrisse un derivato della costituzione seguente:

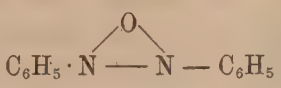


che egli ritenne giustificata inquantochè questo derivato analogamente agli N-eteri delle isobenzaldossime, studiati da Goldschmidt e Kjellin (3) da Behrend (4), ecc., per scissione con acido solforico alcoolico a freddo ridava la β-fenilidrossilammina, e aldeide benzoica.

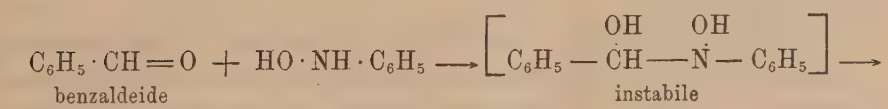
La formola di questi derivati è analoga a quella dell'azossibenzolo, al quale essi somigliano anche geneticamente, come si vede facilmente raffrontando la loro formazione dalla fenilidrossilammina per azione del nitrosobenzolo e delle aldeidi, rispettivamente:

I 

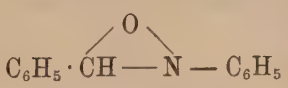
nitrosobenzolo — fenilidrossilammina — instabile



azossibenzolo

II 

benzaldeide — instabile



N-fenilbenzaldossima

(1) Ber. d. deutsch. Chem. Gesell. *27*, 1434.
(2); ibid., *27*, 1556.
(3) Ibid., *23*, 1274 e *24*, 2547.
(4) Ann. d. Chem. 263, pagg. 175-223, 339-358.

Questo fatto ha per conseguenza che i prodotti di condensazione della β-fenilidrossilammina colle aldeidi si formano in modo pressochè identico agli azossibenzoli.

Così ad esempio nelle riduzioni elettrolitiche dei nitroderivati aromatici in ambiente alcalino, l'idrossilammina appena formatasi tende a combinarsi col suo prodotto immediatamente precedente di riduzione, il nitrosoderivato presente e forma azossibenzolo, invece in presenza della benzaldeide, in condizioni opportune la fenilidrossilammina si combina con questa e dà luogo ai N-fenilderivati della isobenzaldossima (1).

Quantunque questi derivati si formino assai facilmente e la β-fenilidrossilammina sia divenuta, grazie al metodo di Bamberger, un derivato ormai comune, essi non sono numerosi; uno solo, quello colla benzaldeide, fu già preparato come è detto per unione diretta dei due corpi, gli altri derivati furono ottenuti per via elettrolitica (2) e così l' N-fenilvanillinaldossima, il sopradetto corpo, e pochi altri più complessi ottenuti per azione intramolecolare, riducendo nitroaldeidi, oppure acidi nitrobenzoici in presenza di aldeidi aromatiche.

La fenilidrossilammina, come reattivo del gruppo aldeidico fu usata, a nostra cognizione, solo da Bistrzyki e Herbst sugli acidi *o*-ftalaldeidico e opianico coi quali infatti reagì in modo normale e diede derivati ben cristallizzati in virtù del gruppo aldeidico che contengono (3).

Parve a noi utile cosa estendere questa reazione a molte aldeidi sia aromatiche che grasse, onde vedere se la fenilidrossilammina può servire come reattivo generale delle aldeidi.

L'esperienza ci ha dimostrato che la maggioranza delle aldeidi aromatiche alle quali per ora abbiamo limitato i nostri studî, reagiscono facilmente colla fenilidrossilammina e danno bei composti. Noi abbiamo preparato per via diretta quello della vanillina, e di nuovi abbiam preparato quelli delle aldeidi, salicilica, omosalicilica anisica, cuminica, piperonilica, cinnammica *m*-nitrobenzoica; inoltre con quest'ultima aldeide abbiamo provato anche la *p*-tolilidrossilammina.

Fenilidrossilammina e benzaldeide. Il prodotto di condensazione già preparato da Bamberger in soluzione acquosa (4), da Gattermann (5) col metodo elettrolitico, si forma più facilmente mescolando e scaldando leggermente i due reagenti.

(1) Gattermann, Ber. d. deutsch. chem. Gesell. *29*, 3040.

(2) *Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer.* Elberfeld (B. R. P. 96, 564) Central Blatt. 1898, 2-80.

(3) Ber. d. deutsch. chem. Gesell. *34*, 1019.

(4) Vedi sopra.

(5) Vedi sopra.

Fenilidrossilammina e salicildeide. I due corpi reagiscono anche in soluzione acquosa. Agitando fortemente la soluzione acquosa della fenilidrossilammina con la salicildeide in bottiglietta chiusa, dopo due o tre giorni alla temperatura ordinaria l'odore dell'aldeide è quasi scomparso ed il prodotto cristallino separatosi non aumenta più. La reazione è più pronta in soluzione alcoolica e concentrata e scaldata a bagnomaria. Però basta mescolare i reagenti e portare lentamente la temperatura fin verso gli 80° gradi. Si separano goccioline acquose e la massa raffreddata cristallizza completamente. Si scioglie in alcool assoluto bollente, e da questo si deposita per raffreddamento in una polvere cristallina gialla che fonde nettamente a 118°.

Il composto formatosi deve avere la formola:

$$2)\ HO\cdot C_6H_4\cdot \overset{(1}{CH}\!\!<\!\!\begin{matrix}O\\ \\ N\end{matrix}\!\!-C_6H_5 = C_{13}H_{11}O_2N$$

Analisi:

gr. 0,2037 di sostanza diedero gr. 0,1003 di H_2O e gr. 0.5460 di CO_2.

Calcolato per $C_{13}H_{11}O_2N$ °/₀		Trovato °/₀	
C 73,19	H 5,20	C 73,10	H 5,51

La sostanza è poco solubile in etere di petrolio tanto a caldo che a freddo, si scioglie bene a caldo nel benzolo e a freddo se ne separa, così pure in alcool.

Fenilidrossilammina e aldeide anisica. L'aldeide anisica reagisce a stento in soluzione acquosa, invece assai facilmente unendo i due reagenti tali e quali o meglio ancora umettati appena con alcool assoluto e scaldandoli. La reazione è presto completa.

Il prodotto della reazione pochissimo colorato e quasi bianco, si può purificare cristallizzandolo dall' alcool assoluto bollente per raffreddamento. Si separa in aghi bianchi fini e trasparenti, fondenti dopo poche cristallizzazioni a 118°-119°, pochissimo solibili in etere, molto in benzolo specialmente a caldo, poco in etere di petrolio. All'aria ed alla luce si colora in rosso aranciato.

Analisi:

$$4)\ CH_3\cdot O\cdot C_6H_4-\overset{1)}{CH}\!\!<\!\!\begin{matrix}O\\ \\ N\end{matrix}\!\!-C_6H_5 = C_{14}H_{13}O_2N$$

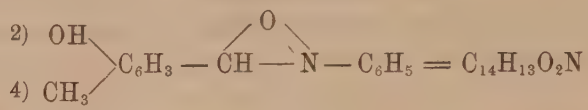
I. gr. 0,1615 di sostanza diedero gr. 0,0879 di H_2O e gr. 0,4392 di CO_2.
II. gr. 0,3262 » » cc. 17,8 di N ($t = 18°2$ $p = 761$ mm.).

Calcolato °/₀			Trovato °/₀		
C 73,96	H 5,77	N 6,18	C 74,15	H 6,09	N 6,24

Il corpo formatosi è quindi la N-fenilanisaldossima. È notevole che essa sia incolora perchè ha l'ossidrile impegnato col mètile.

Fenildrossilammina e aldeide (1, 2, 4) *omosalicilica.* Questa reazione viene lentissima in soluzione acquosa, è poco pronta anche in soluzione alcoolica. Si compie facilmente riscaldando la miscela equimolecolare dei due composti a bagnomaria. Sciogliendo il prodotto in alcool assoluto, questo per raffreddamento lo depone in belle fogliette giallo-oro, che infine fondono a 160°. Esso è l'N-fenilomosalicilaldossima.

Analisi:



$$2)\ OH,\quad 4)\ CH_3,\quad C_6H_3 - CH(O) - N - C_6H_5 = C_{14}H_{13}O_2N$$

gr. 0,2065 diedero cc. 11,1 di N ($t = 18°,2$ $p = 759$ mm.).

Calcolato %	Trovato %
N 6,18	N 6,14

Fenilidrossilammina e vanillina. Il composto relativo è stato preparato per via elettrolitica e brevettato dalle Farbenfabriken vorm. Bayer-Elberfeld (1). Fondendo insieme quantità equimolecolari di vanillina e di fenilidrossilammina, si ottiene separazione d'acqua ed una massa che a freddo indurisce. Il nostro prodotto cristallizzato dall'alcool fonde come quello già descritto a 207°-208°.

L'analisi ha dato buoni risultati:

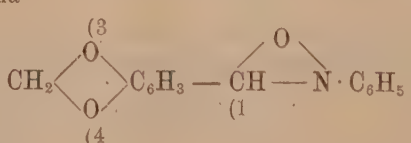
gr. 0,1470 di sostanza diedero cc. 8 di N ($t = 22,6°$; $p = 761$ mm.).

Calcolato per $C_{14}H_{13}O_3N$ %	Trovato %
N 5,70	N 6,10

Cristallizza in fogliette gialle brillanti o in aghetti.

Fenilidrossilammina e piperonalio. L'N-fenilpiperonaldossima si forma meglio che in ogni altro modo umettando con alcool le due sostanze e scaldandole quindi a bagnomaria.

Il prodotto si cristallizza o dall'alcool bollente o da una miscela bollente di benzolo ed etere di petrolio. Si ottiene sotto forma di aghi incolori incrociati a raggi e assai rifrangenti che fondono a 135°, quasi punto solubili in etere. Alla luce si colorano in rosso aranciato e quindi in bruno. Essi hanno la formola



$$CH_2(O\ (3)\ O\ (4)),\quad C_6H_3 - CH(O) - N \cdot C_6H_5\ (1)$$

(1) Vedi sopra.

Analisi:

gr. 0,1417 di sostanza diedero gr. 0,3615 di CO_2 e gr. 0,0582 di H_2O.
gr. 0,1627 » » cc. 8,4 di N ($t = 21{,}6°$, $p = 761$ mm.).

Calcolato per $C_{14}H_{11}O_3N$ %			Trovato %		
C 69,68	H 4,60	N 5,82	C 69,57	H 4,59	N 5,95

Fenilidrossilammina e m-nitrobenzaldeide. Il composto corrispondente fu preparato scaldando i due reagenti per un certo tempo al bagnomaria bollente. La massa raffreddata risulta da aghi giallo chiari. È pochissimo solubile in etere, etere di petrolio e benzolo. Fu purificata per cristallizzazione dall'alcool assoluto. Si separa in cristallini aghiformi setacei giallo chiari fondenti a 151°, cui spetta la formola:

$$3)\ NO_2 - C_6H_4 - \overset{(1}{CH} \begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown\ \ \diagup \end{matrix} N - C_6H_5$$

di N-fenilmetanitrobenzaldossima.

Analisi:

gr. 0,1568 di sostanza diedero gr. 0,3722 di CO_2 e gr. 0,0631 di H_2O.
gr. 0,1211 » » cc. 12,5 di N ($t = 20{,}4$, $p = 760$ mm.).

Calcolato per $C_{13}H_{10}O_3N_2$ %			Trovato %		
C 64,42	H 4,16	N 11,60	C 64,71	H 4,50	N 11,57

Fenilidrossilammina e aldeide cinnamica. Basta mescolare i due reagenti perchè tosto avvenga con separazione d'acqua la reazione. Il prodotto gialliccio si ricristallizza dall'alcool come al solito. Fonde a 150°-151°. Si presenta in cristalli minuti color giallo facilmente alterabili. Gli compete la formola:

$$C_6H_5\,CH = CH - \begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown\ \ \diagup \end{matrix} CH - N - C_6H_5$$

di N-fenilcinnamaldossima cui corrispose l'analisi.

Analisi:

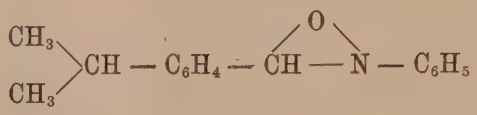
gr. 0,2519 di sostanza diedero cc. 14,2 di N ($t = 20{,}8$; $p = 754$ mm.).

Calcolato per $C_{15}H_{13}ON$ %		Trovato %	
N 6,29		N 6,31	

Fenildrossilammina e cuminaldeide. Quest'aldeide tarda alquanto a reagire e conviene quindi scaldarla alquanto a bagnomaria, previa aggiunta di alcune goccie di alcool assoluto. L'aggiunta di alcool, in questo come negli

altri casi, serve ad eliminare il pericolo di decomposizione della fenilidrossilammina. Il corpo formatosi è molto solubile in alcool e alquanto in benzolo caldo. Si depone lentamente dall'alcool bollente, in cui tende a formare soluzioni soprasature, sotto forma di grossi cristalli prismatici fusibili a 96°-97°, di colore giallo paglierino.

Corrisponde alla formola:



di N-fenilcuminaldossima.

Analisi:

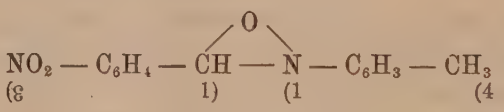
gr. 0,2228 di sostanza, diedero cc. 11,5 di N ($t = 21,8°$ $p = 753$ mm.).

Calcolato per $C_{16}H_{17}NO$ %	Trovato %
N 5,87	N 5,79

p-tolilidrossilammina e m-nitrobenzaldeide La reazione tra questi due corpi viene per lo più spontaneamente, in tutti i casi basta intiepidirli perchè reagiscano.

Il corpo che si forma è solubile in alcool a caldo e si separa a freddo, è poco solubile in benzolo a freddo, parecchio a caldo, è pochissimo solubile in etere di petrolio anche bollente e in etere. Fonde a 161°, si presenta sotto forma di scagliette brillanti.

Corrisponde alla formola:



di N-tolil-*m*-nitrobenzaldossima.

Analisi:

gr. 0,1714 di sostanza diedero cc. 16,9 di N ($t = 23,4$ $p = 761$ mm.).

Calcolato per $C_{14}H_{12}O_3N_2$ %	Trovato %
N 10,96	N 11,00

È notevole nelle proprietà di questi corpi, che tra i derivati delle ossialdeidi, quelli che hanno degli ossidrili liberi sono gialli; quelli invece che li hanno impegnati come quello della anisaldeide e quello ancora del piperonalio sono bianchi; occorrerà vedere se questa sia più che una coincidenza. Fa dubitare il fatto che i derivati delle aldeidi senza gruppi ossidrilinici liberi nè occupati con alchili, non sono nè tutti, nè completamente incolori. Però la loro colorazione non è di un giallo deciso come quella degli ossi-

derivati di questa serie ma solo paglierina, se si eccettua quello dell'aldeide cinnamica.

Va notato poi che non abbiamo potuto avere buoni risultati dal furfurolo colla fenilidrossilammina, nè dalla *p*-tolilidrossilammina colle aldeidi cinnammica e salicilica che sembrano restare inalterate; ma su questo torneremo presto.

Ci riserbiamo anche di studiare i composti colle aldeidi e colle idrossilammine grasse.

Chimica. — *Osservazioni sulla pretesa radioattività dell'acqua ossigenata.* Nota di M. Padoa [1], presentata dal Socio G. Ciamician.

Recentemente Graetz [2] notò che lastre fotografiche esposte in vicinanza di soluzioni acquose più o meno concentrate di acqua ossigenata, ricevevano un'impressione analoga a quella prodotta dai corpi radioattivi. Osservò poi che la lastra viene impressionata ugualmente attraverso la carta, la gelatina e l'alluminio in foglie sottilissime; ne venne alla conclusione che questi fenomeni siano prodotti da radiazioni emesse dall'acqua ossigenata. In seguito Precht e Otsuki [3] contestarono tale opinione e cercarono di dimostrare che il fatto è dovuto allo svolgersi di vapori dell'acqua ossigenata. Poichè il fenomeno, specialmente se interpretato nel senso di ammettere la radioattività, presentava un certo interesse, volli eseguire alcune esperienze in proposito, e qui ne espongo brevemente i risultati.

Anzitutto volli riprodurre l'esperienza dell'A. citato e verificai infatti che esponendo anche per poche ore una lastra sensibile avvolta in carta nera sopra un recipiente con acqua ossigenata, e sviluppando, si ottiene una forte impressione; ponendo una lastrina metallica in prossimità dello strato sensibile, ne viene riprodotta la forma.

L'impressione si produce pure attraverso una foglia sottilissima di alluminio anche se questa è più volte ripiegata su sè stessa. Realmente, se tale fenomeno fosse dovuto a radioattività, l'intensità delle radiazioni sarebbe molto notevole. — Trattandosi di radiazioni, queste si dovrebbero propagare, come tutte le altre, in linea retta; e però tentai di produrre delle *ombre*. Sospesi a tal fine una goccia di acqua ossigenata al disopra della lastra sensibile, e fra la lastra e la goccia, a breve distanza dalla prima, posi un pezzo di lastra di piombo.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

(2) Centralblatt, 1904, 1561; ibidem, 1905, 1071.

(3) Centralbatt, 1905, 653; ibidem, 1905, 1523.

Dopo 24 ore ottenni, sviluppando, un'impressione a contorni molto indecisi che faceva pensare piuttosto che ad un'ombra, ad una semplice protezione dai vapori di H_2O_2. Tentai ancora, con una disposizione analoga a quella della camera oscura, di ottenere delle immagini rovesciate; ma il risultato fu completamente negativo.

Graetz ha osservato che l'azione dell'acqua ossigenata non si trasmette attraverso il vetro; se ora si trattasse di radioattività, questa non dovrebbe manifestarsi al di là di un tubo di vetro ripiegato su sè stesso. Perciò riempii con acqua ossigenata due bolle di vetro, terminata l'una da un tubo diritto, l'altra da un tubo ripiegato due volte, curando che le pareti dei tubi non rimanessero bagnate dal liquido: due lastre fotografiche esposte davanti alle aperture dei tubi si impressionarono ugualmente bene. Con un altro apparecchio di vetro, costruito in modo da eliminare anche qualsiasi sospetto di *riflessione*, ottenni il medesimo risultato.

Per togliere ogni dubbio pensai di interporre fra la lastra sensibile e l'acqua ossigenata un sottile strato di sostanze capaci di provocarne la decomposizione; posi fra la lastra e il liquido una carta da filtro soffregata con una piccolissima quantità di nero di platino; per confronto esposi allo stesso modo un'altra lastra con una semplice carta da filtro interposta, oltre alla solita carta nera. Ora la prima lastra non rimase affatto impressionata, mentre l'altra si annerì come al solito sviluppandola. La medesima cosa verificai sostituendo al platino, del biossido di manganese pure in piccolissima quantità. Nè si può dire che il platino o il biossido di manganese possano arrestare le radiazioni, poichè come ho già detto si può osservare che l'azione dell'H_2O_2 si esplica attraverso fogliette di alluminio e anche di oro, ciò che io stesso ebbi a verificare.

Così pure quest'ultima esperienza toglie il dubbio che l'impressione della lastra sensibile sia dovuta ad ossigeno attivo sviluppato dall'acqua ossigenata; infatti il platino probabilmente, e il biossido di manganese certamente, non esercitano azione alcuna sull'ossigeno attivo.

Secondo il mio avviso si deve dunque ritenere che l'acqua ossigenata emetta dei vapori i quali sono capaci di diffondere inalterati come un gas qualsiasi attraverso diverse sostanze; in ogni caso mi sembra si debba escludere qualsiasi radioattività. Con ciò restano confermate le conclusioni di Precht e Otsuki. Notevole è poi il fatto che l'acqua ossigenata esercita sulle lastre sensibili un'azione *latente* analoga a quella della luce, e questo anche se le lastre vengono immerse per qualche tempo in soluzioni della medesima sostanza.

Patologia vegetale. — *Alterazioni delle castagne, cagionate da Penicillium glaucum.* Nota del dott. Vittorio Peglion, presentata dal Corrispondente G. Cuboni.

Accade assai frequentemente di riscontrare il *Penicillium glaucum* fra gli agenti che determinano il guasto delle castagne, durante il periodo di conservazione delle stesse in magazzeno. Nè si può escludere che spesso si rinvengano tracce specifiche di quest'ifomiceta sulle castagne appena raccolte.

Asportando la buccia, la superficie esterna dei cotiledoni apparisce rivestita da un fittissimo strato di color verde-rame costituito da ammassi di spore; le stesse fruttificazioni occupano i vani esistenti lungo la superficie di contatto dei cotiledoni stessi. Aprendo o sezionando trasversalmente una castagna infetta da *Penicillium*, la superficie di rottura o di taglio dimostra che la massa di tessuto parenchimatico che costituisce i cotiledoni ha un colore bianco-giallognolo, arido, ed ha perduto la consistenza caratteristica. Se conservate in ambiente asciutto, le castagne muffite induriscono fino a mummificarsi e mostrano scarse tracce di fruttificazioni verdi; se invece esse giacciono in ambiente relativamente umido, lo sviluppo del fungo è assai notevole e la cavità del guscio occupata quasi per intero dall'esuberante massa di spore del parassita. L'esame microscopico rivela che il micelio di *Penicillium* forma una fittissima rete che racchiude tutta la massa di tessuti dell'ospite, insinuandosi le ife, isolate od unite a cordoni, negli spazi intercellulari così da dissociarne i singoli elementi e da distruggerne la rallentata vitalità; restano così profondamente alterate le proprietà specifiche della parete cellulare che regolano gli scambi tra cellula e cellula e coll'ambiente.

Quest'anno l'infezione è stata assai difusa: in alcuni campioni di castagne provenienti dalle vallate alpine (Val d'Aosta) e dall'Apennino reggiano-modenese e destinati allo studio di un'altra speciale infezione crittogamica, mi è stato agevole raccogliere abbondante materiale alterato per opera del *Penicillium glaucum*. Anche nelle partite di castagne esibite in vendita sul mercato di Ferrara, spesso ebbi a riscontrare proporzioni elevate di frutti infetti dall'anzidetta muffa.

È stata questa constatazione di fatto che mi ha spinto a ricercare il comportamento delle castagne muffite di fronte alle reazioni suggerite, in seguito agli studî di B. Gosio, per definire le proprietà tossiche dei maïs avariati: com'è noto, nelle istruzioni diramate recentemente dal R. Ministero dell'Interno, è stabilito che debbansi ritenere nocivi i granturchi, il cui estratto dia a mezzo del cloruro ferrico una evidente reazione fenolica. Ho seguito nello studio presente le particolareggiate istruzioni fornite dal

dott. M. Di Pietro, che sono, in ultima analisi, modificazioni del metodo ideato dal Gosio e che consiste nel sottoporre il materiale sospetto finemente triturato ad una breve ebullizione con soluzione di KOH al 2 %, quindi con acido solforico: il miscuglio acido si agita poscia con benzina pura, che si decanta e si agita a sua volta con piccole quantità di una soluzione alcoolica di cloruro ferrico acidificato. Bastano pochi secondi di riposo perchè sul fondo della provetta si separi in sottile strato il reattivo che assume una colorazione verde intensa, ogniqualvolta il materiale esaminato contenga fenoli, ritenuti come i veleni tipici od almeno come l'esponente dei veleni di origine ifomicetica cui è da attribuirsi la attitudine pellagrogena del maïs avariato.

Ora questo metodo di ricerca, applicato a castagne colpite da *Penicillium glaucum*, mi ha dato risultati positivi. Gli estratti benzinici. preparati secondo le surriportate norme, hanno comunicato una intensa colorazione verde-erba alla soluzione alcoolica di cloruro ferrico, tranne rare eccezioni. Ho isolato e coltivato su fette di bietola sterilizzate, la forma di *Penicillium glaucum* crescente sopra il materiale che aveva fornita più intensa reazione fenolica: queste colture saggiate alla stessa maniera allorquando la fruttificazione dell'ifomiceta era avvenuta, dettero reazione fenolica nettissima. La reazione è incerta, se si opera con colture giovani, formate esclusivamente dal micelio, in uno stadio di sviluppo in cui non si avverte qualsiasi *nuance* verde nella patina bianchissima che avvolge in breve tempo le fette di bietola sterilizzate.

Le castagne sane, quelle invase da altri ifomiceti (*Tichotecium roseum*, *Rhizopus nigricans*, *Oospora* sp.) sottoposte allo stesso processo di ricerca dei fenoli dettero costantemente resultati negativi: resultati ugualmente negativi si ebbero saggiando le fette di bietola sterilizzate e quelle su cui erano state praticate culture di *Penicillium* avviate con spore provenienti da colonie inquinanti ordinarie piastre di gelatina.

Ciò conferma ancora una volta una delle conclusioni cui è giunto B. Gosio, e cioè che non tutte le varietà di *P. glaucum* sono dotate di uguale potere (dal punto di vista pellagrogeno) malgrado che abbiano identici caratteri morfologici. Di recente il dott. Di Pietro ha ribadito tale concetto giungendo sino a stabilire una varietà tossica di *P. glaucum*, distinta da ben definiti caratteri biologici così da essere facilmente diagnosticabile. Ora senza infirmare l'asserzione del Di Pietro, non mi sembra fuor di luogo di accennare ad una interpretazione del diverso comportamento delle varietà di penicillio tossiche (cioè quelle che danno reazione fenolica) e di quelle banali, basata sulla natura sostanzialmente diversa che può offrire il substrato su cui le varietà stesse o razze si caratterizzano. Le forme banali od inattive di penicillio facili ad isolarsi ovunque sono organismi tipicamente saprofitici che limitano la loro azione alla degradazione di sostanze organiche svariate, ma prive di

ogni vitalità: le forme tossiche od attive tipiche si rinvengono invece su organi in cui la vitalità è rallentata ma non spenta, onde l'invasione presuppone una virulenza speciale per parte della crittogama. Il *P. glaucum* che invade le cariossidi di granoturco, le castagne, in via di maturazione, così come il *P. glaucum* che i viticultori cominciano a temere come avversità dell'uva, dimostrano di possedere una non trascurabile attitudine patogenica che ne fa veri e proprî parassiti occasionali di quelle parti di pianta dotate di vitalità rallentata.

Gli studî di patologia vegetale hanno rivelato che mediante adeguati procedimenti si può modificare il comportamento di molte crittogame, così da renderle virulenti ovvero inattive.

Dalle antiche osservazioni di De Bary circa la *Sclerotima Libertiana* e dalle recenti di Laurent, Lepoutre e Van Hall, intorno ai bacteri, si deduce che è relativamente agevole trasformare forme banali in forme virulenti per determinate piante, mediante colture in substrati determinati od in speciali condizioni di ambiente. Tuttavia i caratteri acquisiti — nelle prove sperimentali — non sembrano stabilmente impressi nella funzione protoplasmatica; essi si dimostrano contingenti tanto da attenuarsi e scomparire ove i microrganismi resi virulenti, si coltivino a lungo su substrati inerti.

Può darsi tuttavia che le razze o varietà attive, generatesi naturalmente, conservino più a lungo questo carattere acquisito, cosicchè esse possano facilmente diagnosticarsi, e tale potrebbe essere il caso dei penicilli tossici: come si distinguono quest'ultime dalle forme banali mercè speciali reazioni chimiche e biologiche, così si potrebbero distinguere le forme virulenti o inerti verso le piante ma morfologicamente identiche e reversibili, in base alla diversa natura delle secrezioni diastasiche. Sembra quindi più logico di ammettere l'esistenza non già di *una* varietà tossica, ma bensì di *varietà tossiche* di *P. glaucum*, di varietà o razze, cioè, in cui sia esaltato e facilmente dimostrabile il potere tossico, acquisito in virtù delle condizioni di sviluppo offerte dal substrato su cui le varietà stesse si sono adattate a vivere, in opposizione alle forme banali od inattive in cui questo potere tossico, come l'attitudine patogenica verso le piante è così attenuata, latente, da sottrarsi ai mezzi d'indagine.

I non pochi punti di analogia esistenti tra cariossidi di granoturco e castagne colpite da *Penicillium glaucum*, mi hanno indotto a svolgere succintamente queste poche considerazioni: non oso esprimere alcun giudizio reciso in merito alle eventuali proprietà tossiche di cui possono essere dotate le castagne così alterate, e che potrebbero tradursi con sintomi tali da fare rientrare quell'alimento avariato fra i materiali pellagrogeni. Sarebbe facile a chi ha pratica di simili studî, risolvere questo dubbio e forse una nozione precisa in merito non sarebbe priva d'interesse dal punto di vista sociale: vi sono in Italia 495,794 ettari, investiti a castagneto con un prodotto annuo di circa 6,000,000 di quintali di castagne: così riferisce il Piccioli nella sua recente

monografia sul castagno. Nell'economia domestica di molte popolazioni montane la farina di castagno è l'alimento che sostituisce la polenta delle popolazioni rurali del piano. Neanche in montagna mancano casi di pellagra o almeno manifestazioni patologiche analoghe, che non sempre si possono collegare in modo sicuro con una alimentazione maidica: epperò il definire se e quanta parte spetti eventualmente all'alimentazione con farina di castagne avariate, meriterebbe di richiamare l'attenzione degli igienisti. Giova intanto ricordare l'antico suggerimento di Olivier des Serres e di Duhamel intorno alla convenienza di facilitare la conservazione di questo frutto, mediante l'affumicamento e la sbucciatura, operazioni che potrebbero oggi essere sostituite dall'uso razionale degli essiccatoi, come usasi fare pel granoturco.

CORRISPONDENZA

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute:

La R. Accademia delle scienze di Lisbona; la R. Accademia di scienze ed arti di Barcellona; la Società Reale di Londra; la Società geologica di Sydney; il Museo di storia naturale di New York; la Società zoologica di Tokyo; il Corpo degl'ingegneri delle miniere, di Lima; l'Università di Genova; l'Università di St. Louis; l'Osservatorio Harvard di Cambridge Mass.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

presentate nella seduta del 18 giugno 1905.

Adhémar R. (d'). — Sur une équation aux dérivées partielles du type hyperbolique (Rend. del Circolo Mat. di Palermo, t. XX, 1905). Palermo, 1905. 8°.

Alfani G. — Il disastro d'India segnalato all'Osservatorio Ximeniano (Riv. di Fis. Mat. e Sc. nat. Pavia, anno VI, n. 64). Pavia, 1905. 8°.

Annali dell'Istituto Maragliano per lo studio e la cura della tubercolosi. Anno I, vol. I, nn. 1, 2, 3. Genova, 1904. 8°.

Bassani F. — La Ittiofauna delle argille marnose plistoceniche di Taranto e di Nardò (Terra d'Otranto). Napoli, 1905. f.

Battaglia M. — Alterazioni traumatiche primitive della cellula nervosa (Annali di Medicina Navale. Anno XI, vol. I, fasc. III). Roma, 1905. 8°.

Cerulli-Irelli S. — Sopra i molluschi fossili del Monte Mario presso Roma. Roma, 1905. 8°.

Fritsche H. — Die Jährliche und Tägliche Periode der Erdmagnetischen Elemente. Riga, 1905. 8°.

Gangoiti P. L. — Las differentes corrientes de la atmosfera en el cielo de la Habana. Diciembre 1904. Habana, 1904. 8°.

Cangoiti L. y Del Monte E. — Perturbación ciclónica Octubre 10-20 1904. Rectificacion Habana, marzo 1905. Habana, 1905. 8°.

Huygens Ch. — Oeuvres complètes publiées per la société Hollandaise des Sciences. La Haye, 1905. 4°.

Lacroix A. — La montagne Pélée et ses eruptions (Acad. des Sciences). Paris, 1904. 4°.

Laguerre. — Oeuvres publiées sous les auspices de l'Acad. des Sciences par MM. Ch. Hermite, H. Poincaré et E. Rouché, t. I, Algèbre etc.; t. II, Géométrie. Paris, 1898-1905. 8°.

Lebon E. — Géométrie descriptive et Géométrie cotée, conforme aux Programmes du 31 Mai 1902 pour l'enseign. second. Paris, s. a. 8°.

— Sur les caractères de divisibilité (L'Enseignement math., Methodologie etc. VII année, 15 Mai, 1905). Paris, 1905. 8°.

Lockyer N. and Baxandall F. E. — On the stellar Line near λ 4686 (Proc. of the R. Soc. vol. 74). London, s. a. 8°.

— The Arc Spectrum of Scandium and its Relation to Celestial Spectra (Proc. of the R. Soc., vol. 74). London, s. a. 8°.

Lustig A. — Trattato di Patologia generale. 2ª ed. vol. I. Milano, 1905. 8°.

Montessus de Ballore (R. de) — Sur les fractions continues algébriques (Rend. del Circ. matem. di Palermo, t. XIX, 1905). Palermo, 1905. 8°.

Nansen F. — The Norwegian North Polar Expedition 1893-1896. Scientific Results, vol. VI. Christianie etc. 1905. 4°.

Palazzo Luigi. — Il Congresso internazionale di aerostazione scientifica a Pietroburgo (Bollett. della Soc. Aeronautica Italiana. N^i 5-6, 1904 e 1-4, 1905). Roma, 1905. 4°.

Palazzo L. e Grablovitz G. — La seconda conferenza sismologica internazionale tenuta a Strasburgo nel luglio 1903. Modena, 1904. 8°.

Pascal E. — Le varie forme delle curve storte di 6° ordine, intersezioni complete di quadriche e cubiche (Rend. del R. Ist. Lomb. di sc. e lett., Serie II, vol. XXXVIII, 1905). Milano, 1905. 8°.

Pflüger E. — Ein Beitrag zur Frage nach dem Ursprung des im Pankreas-Diabetes ausgeschiedenen Zuckers (Physiol. Laboratorium in Bonn.) Bonn, 1905. 8°.

Report on the Geodetic Survey of South-Africa executed by Lieut.-Col. Morris. in the years 1883-92, under the direction of David-Gill. Cape Town, 1896. 4°.

Rosenbusch H. — Mikroskopische Physiographie der Mineralien und Gesteine. Ein Hülfsbuch bei mikroskopischen Gesteinsstudien. Bd. 1. Zweite Hälfte: Die petrographisch wichtigen Mineralien. Spezieller Teil. Stuttgart, 1905. 8°.

Saccardo P. A. — Sylloge fungerum omnium hucusque cognitorum. Vol. XVII. Suppl. Univ. Pars VI. Patavii, 1905. 8°.

Taramelli T. e Baratta M. — L'acquedotto pugliese, le frane ed i terremoti. Voghera, 1905. 8°.

Thoulet J. — Mémoires océanographiques (Prémière série) (fasc. XXIX des Resultats des Campagnes scientifiques accomplies sur son yacht par le Prince Albert I^er^. Monaco, 1905. 8°.

Verschaffel (*et autres*). — Observations faites au Cerele méridien en 1899 et 1900 (Inst. de France — Observatoire d'Abbadia). Abbadia, 1904. 4°.

DISSERTAZIONI ACCADEMICHE

DELLE UNIVERSITÀ DI ERLANGEN, STRASSBURG.

ERLANGEN.

Amberger C. — Ueber kolloidale Metalle der Platingruppe. Erlangen, 1904. 8°.

Amberger K. — Synthetische Versuche zur Darstellung der Diamidostilbendicarbonsäuren. Erlangen, 1904. 8°.

Amson E. — Ueber eine zwei-zweideutige Punktverwandtschaft der Ebene und eine ein-eindeutige, welche mit ihr in Zusammenhang steht. München, 1904. 8°.

Arnold V. — Ueber Scoliosis ischiadica. Erlangen, 1903. 8°.

Bartels R. — Ein Fall von Aneurysma der Casotis interna destra im Sinus cavernosus mit doppelseitiger Stauungspapille. Würzburg, 1903. 8°.

Beecker A. — Die Nasenregion des Amniotenkopfes. Leipzig, 1903. 8°.

Birk S. — Ueber den Einfluss von Kreosot, Jodoform, Salol, Chinain, Chlorcalcium, und Chlormagnesium auf die Magenverdauung. Erlangen, 1904. 8°.

Brachmann O. — Zur Kasuistik der Sarkome des Rektum. Erlangen, 1903. 8°.

Brokschmidt O. — Morphologische, anatomische und biologische Untersuchungen über Hottonia palustris. Erlangen, 1904. 8°.

Brunco C. — Zwei Fälle von linksseitiger interstitieller Hernie beim Weib. Nürnberg, 1904. 8°.

Dietrich J. — Der Gebärmutterkrebs und seine Metastasen besonders im Peritonaeum. Erlangen, 1904. 8°.

Doerfler W. — Ein Fall von traumatischer Brown-Séquard'scher Lähmung, mit seinen Complicationen. Biberach, a. R. 8°.

Dorschky K. — Ueber Konstitution und Derivate der Orseblinsäure. Ein Beitrag zur Kenntnis der Lakmusfarbstoffe. Erlangen, 1904. 8°.

Eberlein L. — Beiträge zur anatomischen Charakteristik der Lythraceen. Erlangen, 1904. 8°.

Eisenach H. — Ueber die Konstitution der beiden Modifikationen des α-Ortho-

Nitrosoresorcinmono-Äthyl äthers und α-Orto-Nitrosoresorcinmono Methyl äthers. Erlangen, 1904. 8°.

Engels O. — Ueber die Einwirkung von Amidosulfonsäure auf *p*-Xylidin und as-m-Xylidin. Erlangen, 1903 8.

Fehn H. — Ueber heterobicyclische Verbindungen und Hydrazone von Dithiokohlensäureestern. Erlangen, 1904. 8°.

Fiedler H. — Ein seltener Fall von polypösem Magenkarzinom. Erlangen, 1903. 8°.

Frickhinger E. — Die Gefässpflanzen des Rieses. Ein Beitrag zur pflanzengeographischen Durchforschung Süddeutschlands. Nördlingen, 1904. 8°.

Gminder C. — Ueber eine kleine Puerperalfieber-Epidemie in der Universitäts-Frauenklinik zu Erlangen. Erlangen, 1904. 8°.

Haffner A. — Untersuchungen über die physiologischen Verkalkungen der Placenta. Erlangen, 1904. 8°.

Härter A. — Zwei Fälle von perforierender Tuberkulose an den platten Schädelknochen. Erlangen, 1903. 8°.

Heineke A. — Zur pathologischen Anatomie und Klinik der Kompression des Rückenmarks bei Karies der Wirbelsäule. Erlangen, 1903. 8°.

Hoffmann E. — Untersuchung über die chemische Natur des Ferrum oxydatum saccharatum solubile. Regensburg, 1904. 8°.

Hönighaus J. — Ueber die operative Entfernung von Gellensteinen aus dem Ductus choledochus (Choledochotomie). Münster i. W., 8°.

Hummel L. — Möller-Barlow'sche Krankheit. Erlangen, 1903. 8°.

Jahn A. — Darminvagination und ihre chirurgische Behandlung. Erlangen, 1904. 8°.

James J. — Die Abraham-Lemoinesche Methode zur Messung sehr kleiner Zeitintervalle und ihre Anwendung zur Bestimmung der Richtung und Geschwindigkeit der Entladung in Entladungsröhren. Erlangen, 1904. 8°.

Jamin F. — Experimentelle Untersuchungen zur Lehre von der Atrophie gelähmter Muskeln. Jena, 1904. 8°.

Katagiri. — Ueber Puerperal-Eklampsia mit besonderer Berücksichtigung der Nieren- und Leberveränderungen. Erlangen, 1904. 8°.

Knöll K. — Zur Kausistik und operativen Behandlung der Aneurysmen der unteren Extremitäten. Erlangen, 1903. 8°.

Knös R. — Anatomische Untersuchungen über die Blattspreite der einheimischen Farne. s. l. et a. 8°.

Krebser H. — Ueber die Resultate der Entfernung maligner Ovarieltumoren. Stuttgart, 1904. 8°.

Koelling B. — Ein Fall von aputrider Nekrose des Lungengewebes. Erlangen, 1903. 8°.

Kühn A. — Ueber des Verhalten der Gruppierung N-C-N gegen Acylierungsmittel. Erlangen, 1904. 8°.

Kunstmann A. E. G. T. — Ueber Peritonitis tuberculosa und deren operative Behandlung. Erlangen, 1903. 8°.

Kurozawa K. — Ueber den Einfluss verschiedener Ernährungsweise auf die Grösse der Eiweissausscheidung bei chronischer Nephritis. Erlangen, 1903. 8°.

Laarmann A. — Eine Prüfung über das Eintreten des Gärtner'-schen « Venenphänomens » bei Gesunden und bei Kranken mit Kreislaufstörungen. s. l. et a. 8°.

Lohmann J. — Versuche zur Darstellung des Nitroxylchlorids. Beiträge zur Kenntnis des Selens. Erlangen, 1904. 8°.

Lübben. — Ueber einen Fall von Papillomen in einem Fistelgange mit sekundärer karzinomatöser Entartung. Erlangen, 1904. 8°.

Lubowski A. — Zur Geschichte der Fiebertheorien. Erlangen, 1903. 8°.

Mayr J. — Ueber die Beziehungen der Skoliose zur Lungentuberkulose. Erlangen, 1904. 8°.

Meiner W. — Ueber Pubertätsalbuminurie. Königsberg, 1904. 8°.

Metz A. — Anatomie der Laubblätter der Celastrineen mit besonderer Berücksichtigung des Vorkommens von Hautschuk. Jena, 1903. 8°.

Metzger F. — I. Zur Kenntnis der Reduktion der Ketone. II. Ueber ein Einwirkungsprodukt von Schwefelkohlenstoff und Aetzkali auf Dibenzylketon. München, 1904. 8°.

Michel F. — Ueber Dithiocarbamate sekundärer aromatischer Basen und über eine Verbindung des Formaldehyds mit dem Indigo. Erlangen, 1903. 8°.

Mouson J. G. — Ein Beitrag zur Kenntnis der Benzimidazole. Erlangen, 1904. 8°.

Neischl A. — Die Höhlen der fränkischen Schweiz und ihre Bedeutung für die Entstehung der dortigen Täler. Erlangen, 1903. 8°.

Niederschulte G. — Ueber den Dampfdruck fester Körper. Braunschweig, 1903. 8°.

Oberhofer M. — Ein seltener Fall von Leberruptur. Erlangen, 1903. 8°.

Opfermann E. — Beitrag zur Kenntniss der Semicarbazide-Einwirkung von Formaldehyd auf Thioharnstoffe. Erlangen, 1904. 8°.

Peiser G. — Beitrag zur Kenntnis der in den Kalkschiefern von Solnhafen auftretenden Gattung Eryon und ihrer Beziehungen zur verwandten recenten Tiefseekrebsen. Erlangen, 1904. 8°.

Poeschel O. — Ein Fall von Verschluss der Vena cava superior. Erlangen, 1903. 8°.

Pott O. — Zur Prognose der Hernien-Radikaloperation. Leipzig, 1903. 8°.

Ratz H. — Therapeutische Urtersuchungen über Glykosal. Erlangen, 1903. 8°.

Reichard H. — Radikaloperation bei doppelseitigem Leisten- und Sckenkelbruch. Erlangen, 1904. 8°.

Reinhardt W. — Ueber einige neue Abkömmlinge des Nitrotoluidins vom Schmelzpunkte 107°. Berlin, 1904. 8°.

Rein F. O. — Anatomischer Befund bei einem Fall von Tabes dorsalis mit progressiver Muskelatrophie. Leipzig, s. a. 8°.

Resenscheck F. — I. Beiträge zur Kenntniss des Tellurs. II. Zur Kenntniss des kolloïdalen Goldes. Erlangen, 1904. 8°.

Ruge C. — Ueber die puerperale Blase und die puerperale Ischurie. Berlin, 1904. 8°.

Ruge H. — Ueber einen Fall von mächtiger retroperitonealer Dermoidcyste beim Manne. Jena, 1903. 8°.

Scheidemandel E. — Ein Fall von primären Sarcom der Leber. Nürnberg. 1903. 8°.

Schwarztrauber J. — Kloake und Phallus des Schafes und Schweines. Leipzig, 1903. 8°.

Seltsam A. — Untersuchungen über die physikalisch-chemischen Eigenschaften und physiologischen Wirkungen der Salze der Alkalien und Erdalkalien. Erlangen, 1903. 8°.

Seyler G. — Ueber die Erhaltung der Krümmungslinien bei Orthogonal-Projektion. Passau, 1903. 8°.

Simon L. — Eine Fall von entzündlichem Papillom. Mannheim, 1904. 8°.

Specht K. — Ueber das Verhalten der Temperatur und des Pulses vor und nach Körperbewegung bei Gesunden und Kranken. Erlangen, 1904. 8°.

Strunz M. — Klinischer Beitrag zur Lehre von der Spina bifide. Erlangen, 1903. 8°.

Tölle F. — Ueber Sehschärfe und deren Bestimmung. Erlangen, 1904. 8°.

Ubber J. — Beitrag zur Kenntnis der Pyridazine. Erlangen, 1903. 8°.

Vahle H. — Ein Fall von Mammakarzinom beim Manne. Erlangen, 1904. 8°.

Veiel O. — Ueber Benzimidazole und deren Spaltungsprodukte. Erlangen, 1904. 8°.

Vix K. — Zur Lehre über die Aortenaneurysmen. Erlangen, 1904. 8°.

Voss F. — Ueber colloidale Silbersalze. Erlangen, 1903. 8°.

Votsch W. — Neue systematisch-anatomische Untersuchungen von Blatt und Achse der Theophrastaceen. Leipzig, 1903. 8°.

Wachtel F. — Ueber Taubstummheit in ihrer Beziehung zum Unterricht der Taubstummen. Erlangen, 1903. 8°.

Warsow G. — Systematisch-anatomische Untersuchungen des Blattes bei der Gattung Acer mit besonderer Berucksichtigung der Milchsaftelemente. Jena, 1903. 8°.

Wille O. — Ueber einen Fall von Karzinom der weiblichen Genitalien im Anschluss en jahrelanges Tragen eines vernachlässigten Pessars. Erlangen, 1903. 8°.

Wittmann O. — Studien über den Abbau des Solanidins. München, 1904. 8°.

Wollner G. — Zur Kasuistik der Leberabscesse im Anschluss an Perityphlitis. Fuerth, 1903. 8°.

Zander E. — Der Stilplan des männlichen Genitalapporates der Hexapoden. Erlangen, 1903. 8°.

Strassburg.

Abel W. — Die Torsion des Samenstranges. Strassburg, 1904. 8°.

Anacker H. — Ein Fall von Weiblicher Epispadie. Strassburg, 1903. 8°.

Arnold A. — Stereochemische Studien. Strassburg, 1904. 8°.

Bade F. — Ueber die Kondensation von Methylsalicylaldehyd mit Glycocoll. Strassburg, 1904. 8°.

Bauer D. — Ueber den Teilungskörper der elliptischen Funktionen mit singulärem Modul und die zugehörigen Klassenkorper. Strassbur, 1903. 8°

Béna M. — Die Bedeutung der « Michaelischen Raute » in der Geburtshülfe. Strassburg, 1903. 8°.

Berger C. — Ueber die Operationsresultate der mit inneren Augenkrankheiten komplizierten Cataracte. Strassburg, 1904. 8°.

Bergmann G. (von). — Die Ueberführung von Cystin in Taurin im tierischen Organismus. Braunschweig, 1903. 8°.

Blaumeyer K. Ueber die Aetiologie des Scorbuts. Strassburg, 1904. 8°.

Bloch Hein. — Beitrag zur Bakterienflora der Strassburger Wasserleitung. Strassburg, 1903. 8°.

Bloch Her. — Ueber Manuelle Placentarlösung bei Recht und frühzeitigen Geburten Casuistik aus der Strassburger Geburtshulflichen Klinick und Poliklinik von 1898-1902. Strassbdrg, 1902. 8°.

Blumenthal F. — Zur Lehre von der Assimilationsgrenze der Zuckerarten. Strassburg, 1903. 8°.

Callmann F. W. — Die modificationen der Geburtszange (vom Jahre 1554-1853) in ihren Haupttypen dargestellt an der Hand der Sammlung der Strassburger Kebammenschule. Strassburg, 1903. 8°.

Doganoff A. M. — Die Erfolge der letzten 1000 Ovariotomien an der Universitäts-Frauenklinik zu Strassburg. Strassburg, 1905. 8°.

Dorr P. — Ein Fall von marantischer Hirnsinus-Thrombose. Strassburg, 1903. 8°.

Dreist C. — Ueber Ligatur und Kompression der Arteria iliaca communis. Leipzig, 1903. 8°.

Dreyfus G. — Fibroma molluscum der kleinen Schamlippe. Strassburg, 1903. 8°.

Emanuel G. — Ueber die Wirkung der Labyrinthe und des Thalamus Opticus auf die Zugcurve des Frosches. Bonn, 1904. 8°.

Engel F. — Ueber die Dauererfolge der Glaucomoperationen. Berlin, 1905. 8°.

Federlin L. — Ein Fall von Endothelioma ovarii (Hämangiosarkom) mit Metastasen in Lymphdrüsen und Uterus. Leipzig, 1903. 8°.

Gässler E. — Ueber senär cyklische Korrelationen in der Ebene und im Raume. Strassburg, 1904. 8°.

Giese O. — Ueber Condensationsproducte des Δ 1, 4 Dihydroterephtalsäuredimethylesters. Strassburg, 1903. 8°.

Guri P. — Die bisher beim Rheumatismus articulorum acutus erhobenen bakteriologischen Befunde. Strassburg, 1903. 8°.

Hamm A. — Gibt es eine physiologische puerperale Bradycardie? Strassburg, 1903. 8°.

Hannig W. — 17 Fälle von Kranioklasie mit dem Fehling'schen Kephalotrypthelktor und 2 Fälle von Extraktion mit dem Segond'schen Korkzieher. Strassburg, 1904. 8°.

Hermann E. — Ueber die Bakteriologie der Nephritis nach akuten Infektionskrankheiten. Strassburg, 1903. 8°.

Hirsch R. — Ein Beitrag zur Lekre von der Glykolyse. Strassburg, 1903. 8°.

Isaac S. — Ueber das Auftreten von Purinbasen bei der Autolyse. Strassburg, 1904. 8°.

Kehr F. — Die Amblyopie aus Nichtgebrauch und ihre Beziehung zum Strabismus. Strassburg, 1904. 8°.

Kempff F. — Zur Biologie des B. Paratyphi A. Strassburg, 1903. 8°.

Kilb G. — Geteilter oder nichtgeteilter Unterricht und Beginn der Schule. Strassburg, 1904. 8°.

Klapperbein T. — Zwei Fälle von Schwangerschaft, kompliziert durch vitium cordis und Genitaltumor. Strassburg, 1903. 8°.

Kleibömer C. — Beiträge zur Lehre von der Extrauteringravidität. Strassburg, 1904. 8°.

Klinger P. — Ueber neuere Methoden zum Nachweise des Typhusbazillus in den Darmentleerungen. Strassburg, 1904. 8°.

Klose H. — Ueber den Scharlach der Kinder mit besonderer Berücksichtigung des Fiebers. Strassburg, 1903. 8°.

Krause R. — Ueber senär cyklische Kollineationen im Raume. Strassburg, 1903. 8°.

Krencker E. — Ueber Baktericidie von Bakterienfiltraten. Strassburg, 1903. 8°.

Kreuz I. — Ueber Aneurysma arterioso-venosum des Unterschenkels. Strassburg, 1904. 8°.

Lammers H. A. M. M. — Zur Frage der Entstehung des Protomontoriums während der Fötalperiode. Strassburg, 1904. 8°.

Loose G. — Ueber Retropharyngealabscesse. Strassburg, 1904. 8°.

Lötzbeyer P. — Ueber die Galois'sche Gruppe des Apollonischen Problems in der Ebene und im Raum.

Magnus-Alsleben E. — Adenomyome des Pylorus. Berlin, 1905. 8°.

Mann A. — Mitteilungen über das Stillgeschäft aus der Universitäts-Frauenklinik zu Strassburg i. Els. Strassburg, 1904. 8°.

Müller C. — Pityriasis versicolor und Microsporon furfur. Strussburg, 1903. 8°.

Ohl A. — Ueber die Condensation der Hydromuconsäure mit Benzaldehyd unter Mitwirkung von Essigsäureanhydrid. Strassburg, 1903. 8°.

Papalexi N. — Ein Dynamometer für schnelle elektrische Schwingungen, Theorie und Versuche. Leipzig, 1904. 8°.

Pintus W. — Opticusatrophie als Frühsymptom von Paralyse. Strassburg, 1904. 8°.

Profé A. — Ueber die bei operativer Behandlung von Hirntumoren auftretenden Hirnhernien. Stuttgart, 1903. 4°.

Reckhaus H. — Ueber das räumliche Sechseck. Strassburg, 1904. 8°.

Reh A. — Ueber das Verhalten der Reflexe bei Hirntumoren. Berlin, 1904. 8°.

Rendenbach K. — Ueber einen seltenen Fall von Fibrosarcom des Ovariums. Strassburg, 1903. 8.

Rieber R. — Ueber vier Elemente der Ebene, von denen je drei das vierte und zugleich eine Parabel bestimmen. Strassburg, 1904. 8°.

Rosenstiel E. — Ueber die differentialdiagnostische Bedeutung der Blutungskurven für Tubarschwangerschaft und Pyosalpinx. Strassburg, 1903. 8°.

Rumpler O. — Der gegenwärtige Stand der Lehre der chirurgischen Behandlung der Nierenentzündung. Strassburg, 1903. 8°.

Samuel M. — Ueber die Neueren Behandlungsmethoden der Eklampsie. Strassburg, 1904. 8°.

Schambacher A. — Ueber die Persistenz von Drüsenkanälen in der Thymus und ihre Beziehung zur Entstehung der Hassallsehen Körperchen. Berlin, 1903. 8°.

Schmidt Th. — Die Leucocytose und ihre Verwertbarkeit bei gynäkolog. Erkrankungen. Strassburg, 1904. 8°.

Schubert W. — Ueber Malariafieber in den Tropen. Strassburg, 1904. 8°.

Schueller A. — Mehrere Fälle von Ichthyosis palmaris et plantaris (Keratoma palmare et plantare hereditarium). Strassburg, 1903. 8°.

Schulz-Bannehr L. — Zur Invarianten- und Funktionentheorie einer speciellen Curve 4. Ordnung. Strassburg, 1904. 8°.

Schwarzschild M. — Ueber die Wirkungsweise des Trypsins. Braunschweig, 1904. 8°.

Spiegel G. — Ein Fall von Uebergangsform zwischen spastischer Spinalparalyse und amyotrophischer Lateralsklerose. Strassburg, 1904. 8°.

Sporberg O. — Staphylococcus als Erreger von pleuritischen Ergüssen. Strassburg, 1903. 8°.

Stadel F. — Die Verbreitung des Schmutzes in den Wohnungen. Strassburg, 1903. 8°.

Steffens W. — Fälle von vorzeitiger Lösung der normal sitzenden Placenta. Strassburg, 1904. 8°.

Vogel W. — Bericht über die von April 1894 bis August 1901 in der Strassburger Frauenklinik ausgeführten Prolaps-Operationen. Strassburg, 1904. 8.°.

Wedemann W. — Ueber Dibromdicyanhydrochinon, Phenylangelicalacton u. Isoctenlacton. Strassburg, 1903. 8°.

Wolf E. H. — Versuche über das Verhalten permanenter Stahlmagnete bei Drillung. Kehl, 1904. 8°.

V. C.